

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

**ESTUDO DO CONTROLE DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE LIGA À BASE DE TERRAS-RARAS,
Pr(Nd)-Fe-B-Cu, POR FORJAMENTO UNIAXIAL A QUENTE**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

PAULO VICTOR PRESTES MARCONDES

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1995

**ESTUDO DO CONTROLE DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
LIGA À BASE DE TERRAS-RARAS, Pr(Nd)-Fe-B-Cu, POR
FORJAMENTO UNIAXIAL A QUENTE**

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE**

DOUTOR EM ENGENHARIA

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO FABRICAÇÃO MECÂNICA, APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA.**

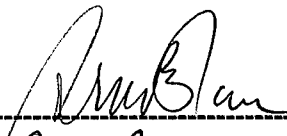


Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein - Orientador



Prof. Dr. Eng. Antônio Fábio Carvalho da Silva - Coordenador do Curso

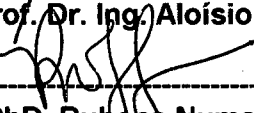
BANCA EXAMINADORA:



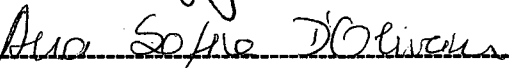
Prof. PhD. Arno Blass - Presidente



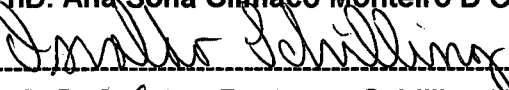
Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein



Prof. PhD. Rubens Numes de Faria Junior



Prof.ª PhD. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira



Prof. PhD. Osvaldo Frederico Schilling Neto



Prof. Dr. Eng. João Carlos dos Santos Fagundes

A Minha Esposa
Sandra e
A Meus Pais
João e Almira

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein e Prof. Ivor Rex Harris, pela orientação e pelo apoio concedido na execução desta Tese de Doutorado em Materiais Magnéticos.

Agradeço, igualmente, ao Dr. Rubens Numes de Faria Jr. pelas intensas discussões e sugestões na elaboração dessa tese.

Agradeço ao técnico Márcio Mafra pelo auxílio na realização dos ensaios e execução dos desenhos dessa tese.

Agradeço ao CNPq/RHAE e CAPES pela bolsa de estudos e pelo apoio financeiro concedido.

Agradeço a Rare Earth Products, SERC, EURAM e CEAM pela provisão das ligas fundidas e apoio geral ao programa de pesquisa do qual essa tese fez parte.

Finalmente, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese, em particular aos colegas do LABMAT/UFSC e ao "Applied Alloy Chemistry Group" da Escola de Metalurgia e Materiais da Universidade de Birmingham - Birmingham/U.K.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução.....	1
1.2. Aspectos Comerciais e Mercadológicos	4
1.3. Objetivos.....	6
1.4. Etapas Básicas do Processo.....	7

2. TEORIA DO MAGNETISMO

2.1. Unidades Magnéticas.....	8
2.2. Tipos de Magnetismo.....	9
2.2.1. Paramagnetismo.....	9
2.2.2. Ferromagnetismo.....	10
2.2.3 Anti-ferromagnetismo.....	10
2.2.4. Ferrimagnetismo.....	11
2.2.5. Diamagnetismo.....	12
2.3. Natureza da Magnetização (Domínios e Paredes de Domínios).....	12
2.4. Curva de Histerese e seus Parâmetros de Magnetização.....	14
2.5. Tipos de Anisotropia.....	17
2.6. Propriedades Requeridas por um Material Magneticamente Duro.....	19
2.6.1. Relacionamento das Fases e Microestrutura.....	20
2.6.2. Coercividade e seus Mecanismos de Controle.....	20
2.7 - Materiais Magneticamente Moles.....	22

3. LINHAS DE PESQUISA EM MATERIAIS MAGNÉTICOS

3.1. Materiais.....	24
3.1.1. Novas fases.....	24
3.1.2. Estrutura e Crescimento dos Cristais.....	25
3.2. Processamento.....	26
3.2.1. Fundição da Liga.....	26
a) Solidificação Direcional.....	26
b) Processo de Solidificação Rápida ("Melt-Spinning").....	28
3.2.2. Materiais Magneticamente Duros Sinterizados (M/P).....	29
a) Metalurgia do Pó convencional.....	29
b) Tratamentos com Hidrogênio.....	30

1) Decrepitação por Hidrogênio.....	31
2) Decrepitação, Desbalanceamento e Recombinação em Hidrogênio.....	31
3.2.3. Forjamento Rotatório ("Rotary Forging").....	34
3.2.4. Processos por Deformação a Quente.....	35
a) Compactação a Quente ("Hot Pressing").....	35
b) Forjamento Uniaxial a Quente ("Upset Forging").....	36
c) Laminação a Quente ("Hot-Rolling").....	39
d) Extrusão a Quente.....	40
3.2.5. Materiais Magneticamente Duros Ligados por Resina ou Metal Macio.....	40
3.2.6. Proteção contra a Corrosão.....	41
3.3. Aplicações.....	41
3.3.1. Técnicas de Projeto.....	41
3.3.2. Técnicas de Engenharia.....	42
3.3.3. Pequenas Máquinas.....	42
3.3.4. Máquinas Industriais.....	43
3.3.5. Instrumentos Estáticos.....	43
4. CONSIDERAÇÕES SOBRE A LIGA DE Pr-Fe-B	
4.1. Estrutura Cristalina do Composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	44
4.2. Orientação Cristalográfica dos Compostos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	45
4.3. Anisotropia Magneto-Cristalina do Composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	45
4.4. Coercividade do Composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	46
4.5. Efeito do Teor de Boro.....	47
4.6. Liga Fundida de Pr-Fe-B como Material Magneticamente Duro "in situ".....	48
5. ADIÇÃO DE COBRE À LIGA DE Pr-Fe-B	
5.1. Efeito de Dopantes na Liga de Pr-Fe-B.....	52
5.2. Sistema Ternário Pr-Fe-B.....	54
a) - Diagrama de Fases Binário Pr-Fe.....	56
b) - Diagrama de Fases Binário Pr-Cu.....	57
5.3. Fases Presentes nos Materiais Magneticamente Duros de Pr-Fe-B-Cu.....	58

5.4. Efeito do Cobre nos Materiais Magneticamente Duros de Pr-Fe-B-Cu “in situ”	61
6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
6.1. Matérias Primas Básicas	63
6.2. Processamento via Forjamento Rotatório a Frio	64
6.3. Processamento via Forjamento Uniaxial a Quente	64
6.4. Tratamentos Térmicos	66
6.5. Caracterização Microestrutural	66
6.6. Observação de Domínios Magnéticos	67
6.7. Determinação do Tamanho de Grão	67
6.8. Determinação da Densidade	68
6.9. Determinação das Propriedades Magnéticas	68
6.10. Análises Termomagnéticas (TMA)	69
6.11. Análises Térmicas Diferenciais (DTA)	70
6.12. Medidas de Difração de Raios-X	71
6.13. Erros Experimentais	71
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	
7.1. Caracterização das Matérias Primas (Ligas Básicas)	72
7.1.1. Estudo das Propriedades Magnéticas	72
7.1.2. Correlação das Propriedades Magnéticas com a Microestrutura	78
7.1.3. Conclusões	85
7.2. Forjamento Rotatório a Frio	86
7.2.1. Estudo das Propriedades Magnéticas e Microestrutura	87
7.2.2 Conclusões	90
7.3. Forjamento Uniaxial a Quente	90
7.3.1. Estudo das Propriedades Magnéticas e Correlação com a Microestrutura	91
a) Materiais Magneticamente Duros Forjados Uniaxialmente na Temperatura de 750°C	92
b) Materiais Magneticamente Duros Forjados Uniaxialmente em Temperaturas de 650 a 810°C	104
c) Materiais Magneticamente Duros Forjados Uniaxialmente de Liga à Base de $\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ em 790°C	110
7.3.2. Conclusões	115

7.4. Estudos Microestruturais em Materiais Magneticamente Duros de	
$\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ Produzidos por Forjamento Uniaxial a Quente.....	115
7.4.1. Estudo das Fases Presentes e Correlação com as Propriedades	
Magnéticas.....	116
7.4.2. Avaliação do Ganho de Alinhamento.....	127
7.4.3. Conclusões.....	130
7.5. Conclusões Gerais e Sugestões de Continuidade.....	130
7.5.1. Conclusões Gerais.....	130
7.5.2. Sugestões de Continuidade.....	132
8. BIBLIOGRAFIA.....	133

RESUMO

Um detalhado estudo das propriedades magnéticas das ligas $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ (liga-A) e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ (liga-B) foi efetuado como medida precursora para os estudos de deformação mecânica em altas temperaturas para a obtenção de uma orientação preferencial do eixo C, eixo de fácil magnetização, durante o forjamento uniaxial a quente. Após a análise das ligas na forma fundida, um novo tratamento térmico na faixa de 300 a 800°C, em vácuo, foi efetuado para determinar qual a melhor temperatura de tratamento térmico e quais suas influências sobre as propriedades magnéticas da liga fundida. O efeito da baixa temperatura de tratamento térmico (500°C - aparecimento da fase PrFe_2) sobre as propriedades magnéticas foi o fator principal investigado. Uma tentativa foi efetuada para a produção de materiais magnéticos anisotrópicos, a partir da liga fundida Pr-Fe-B-Cu, pelo processo de forjamento rotatório, porém, não se observaram bons resultados com esse método de processamento.

Materiais magneticamente duros anisotrópicos, TR-Fe-B-Cu (TR=Pr,Nd), foram produzidos a partir da liga fundida utilizando-se forjamento uniaxial a quente. Materiais magneticamente duros baseados na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, forjados na temperatura de 750°C, mostraram uma coercividade intrínseca maior do que 21 kOe após um tratamento térmico padronizado. Esse tratamento térmico consistia de um tratamento em 1000°C por 5 horas com resfriamento rápido (nitrogênio líquido) para a temperatura ambiente, seguido de um tratamento subsequente em 500°C por 3 horas com novo resfriamento rápido para a temperatura ambiente. Taxas de deformação ($\dot{\epsilon}$) de $2,7 \times 10^{-2}$ a $3,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e percentuais de deformação (ϵ) de 80 a 90% foram empregados no presente trabalho. Temperaturas de forjamento uniaxial na faixa de 650 a 810°C também foram investigadas e propriedades magnéticas na ordem de $B_r = 10 \text{ kG}$, $H_{ci} = 18,5 \text{ kOe}$ e $(BH)_{\text{máx}} = 22,5 \text{ MGOe}$ foram obtidas. As perdas da fase rica no elemento terra-rara, durante o forjamento a quente, foram anuladas pelo encapsulamento das amostras em um cilindro de cobre. O grau de alinhamento obtido durante o forjamento uniaxial foi investigado pela comparação das remanências dos materiais forjados com aquelas da liga fundida após o tratamento de homogeneização e por meio de medidas de difração de raios-X.

A boa remanência dos materiais forjados indicou que os eixos C (eixo de fácil magnetização) dos grãos da matriz foram bem alinhados durante o processo de forjamento uniaxial. Esse alinhamento magnético pode ser explicado pelos deslizamento dos grãos da matriz, que possuem uma forma de placas, uns sobre os outros na presença de uma fase líquida. A maioria dos grãos da liga fundida apresenta uma forma de placas (inerente ao

material) e alongada (proveniente das condições de solidificação direcional da liga) e a direção de fácil magnetização é perpendicular à superfície plana desses grãos. Quando esses grãos, em forma de placas são comprimidos em altas temperaturas, durante o forjamento uniaxial, eles se reorientam de tal forma que a superfície plana dos mesmos se torna perpendicular à direção de forjamento. A fase rica no elemento terra-rara, a qual é líquida na temperatura de forjamento, vai por sua vez facilitar esse processo mecânico de alinhamento magnético.

Imagens eletrônicas por elétrons retroespalhados em MEV e análises em espectrômetro de energia dispersiva, (EDS), indicaram a presença da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{Fe}/\text{Pr} \approx 8.2$) após o processo de forjamento uniaxial a quente e tratamentos térmicos. A presença da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ foi confirmada por análises termomagnéticas e observou-se também que ela tende a desaparecer após o segundo tratamento térmico em 500°C . Em adição à fase 2:17, uma fase de composição $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ foi observada nas análises por MEV e EDS após o tratamento térmico em baixa temperatura. No presente trabalho observou-se, ainda, um produto de energia máximo de 13,7 MGOe para materiais magneticamente duros forjados uniaxialmente a quente a partir de liga fundida na composição $\text{Nd}_{20.5}\text{Fe}_{73.8}\text{B}_{3.7}\text{Cu}_2$.

ABSTRACT

A detailed study on the magnetic properties and microstructure of $\text{Pr}_{20.5}\text{Fe}_{73.8}\text{B}_{3.7}\text{Cu}_2$ (alloy-A) and $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ (alloy-B) alloys has been carried out as a precursor to a study of the effects of high-temperature mechanical deformation on these materials. After casting a new heat treatment, under vacuum, has been carried out at a range of 300 to 800 °C, in order to determine which is the best temperature for this heat treatment. The alloy A exhibited much better permanent magnetic properties than those of alloy B, and this was attributed to the smaller grain size and improved magnetic isolation of the individual grains. The effect of low temperature annealing (500°C - appearing of PrFe_2 phase) on the magnetic properties was the main factor observed. An attempt has been made to produce anisotropic Pr-Fe-B-Cu-type permanent magnets from the cast material using a rotary forging process, however, not good results were observed with this method.

Anisotropic RE-Fe-B-Cu-type (RE: Pr, Nd) permanent magnets have been produced from cast ingot materials using upset forging. The upset forged magnets were annealed subsequently at 1000°C for 5 hours followed by quenching to room temperature, and then followed by another annealing at 500°C for 3 hours and again quenching to room temperature (under liquid nitrogen). Magnets based on the composition $\text{Pr}_{20.5}\text{Fe}_{73.8}\text{B}_{3.7}\text{Cu}_2$, at moderate forging temperature of 750°C, achieved an intrinsic coercivity higher than 21 kOe after post-forging heat treatments. Strain rates ($\dot{\epsilon}$) from $2,7 \times 10^{-2}$ to $3,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ and thickness reductions (ϵ) from 80 to 90% have been employed. Hot pressing temperatures from 650 to 810°C have also been investigated and magnetic properties of $B_r = 10 \text{ kG}$, $H_{ci} = 18,5 \text{ kOe}$ and $(BH)_{\text{max}} = 22,5 \text{ MGOe}$ were obtained. Losses of rare-earth rich-phase during forging (squeezing out) were avoided by enclosing the specimens in a copper cylinder. The degree of alignment obtained during the upset forging process has been investigated by comparing the remanence of the forged magnets with that of the as cast alloy after being subject to an identical annealing treatment and by X-ray diffraction measurements. The good remanence of the magnets indicated that the easy axis of matrix grains were well aligned during the upset forging process. This magnetic alignment could be explained by the grain boundary gliding of the plate-like matrix grains. Most of the grains in the cast ingot had a plate-like shape and the easy magnetization direction (EMD) was roughly perpendicular to the flat surface of these grains. If such plate-like grains are squeezed at high temperature during the upset forging, they should reorientate so that the wide flat surfaces became perpendicular to the upset forging direction. The RE-rich phase, which is liquid at the upset forging temperature, would facilitate this magnetic alignment process.

Backscattered electron image on the SEM and energy dispersive X-ray analysis (EDX) indicated the presence of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{Fe}/\text{Pr} \approx 8.2$) after the upset forging process and heat treatment at 1000°C . The amount of this phase was considerably diminished after the second heat treatment at 500°C . The presence of the 2/17 phase has been confirmed by thermomagnetic analysis. A $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ phase has also been observed by SEM and EDX analysis after annealing at 500°C . The increase in the coercivity on annealing has been attributed to the improved magnetic isolation of the $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains and to the reduced amount and isolation of the $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ phase after the heat treatment at 500°C . An investigation on the magnetic properties of $\text{Nd}_{20.5}\text{Fe}_{73.8}\text{B}_{3.7}\text{Cu}_2$ upset forged magnets has also been carried out and a moderate energy product of 13,7 MGOe has been achieved for this alloy.

Lista de Variáveis e Símbolos

B	Indução magnética ou densidade de fluxo
B_r	Indução magnética remanescente
B_s	Indução magnética de saturação
(BH)_{máx}	Produto de energia máximo
C	Constante de Curie
DFM	Direção de fácil magnetização do eixo C
FQ	Fator de quadratura
K₁	Primeira constante anisotrópica
K₂	Segunda constante anisotrópica
H	Campo magnético
H_a	Campo anisotrópico
H_{cb}	Coercividade
H_{ci}	Coercividade intrínseca
H_d	Campo desmagnetizante
H_k	Campo anisotrópico para 0,9 de B _r
M	Magnetização
M_r	Magnetização remanescente
P	Ponto de operação
T	Temperatura
T_c	Temperatura de Curie
W	Ponto de trabalho

μ	Permeabilidade
μ_r	Permeabilidade relativa
μ_0	Permeabilidade do vácuo
ϕ	Fluxo magnético aplicado
ε	Percentual de deformação
$\dot{\varepsilon}$	Taxa de deformação
χ	Susceptibilidade paramagnética
θ	Constante equivalente para a temperatura
δ	Espessura das paredes de Bloch

[100]	Denota direções
<100>	Denota família de direções
(100)	Denota planos
{100}	Denota família de planos

CAPÍTULO UM

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Os recentes avanços tecnológicos tornaram-se viáveis no momento em que a área de materiais conseguiu colocar à disposição, no mercado, materiais com as propriedades específicas requeridas em cada caso. Desta forma o desenvolvimento tecnológico, de uma maneira geral, encontra-se bastante atrelado ao desenvolvimento dos materiais. Dentro do campo de Ciência e Engenharia de Materiais, a área de materiais magnéticos é uma das que tem feito os maiores avanços nas últimas décadas.

Os materiais magnéticos já eram conhecidos em cerca de 3000 AC (AC = antes de Cristo). A primeira aparição foi o minério de ferro magnético, o qual contém a magnetita, um óxido ferromagnético preto. Porém, a primeira aplicação para os materiais magneticamente duros, a bússola, só apareceu na China em cerca de 1200 DC (DC = depois de Cristo). A tecnologia de produzir materiais magneticamente duros de ferro somente foi desenvolvida 500 anos depois, mas os ímãs permanentes desenvolvidos nessa época ofereciam um campo magnético muito baixo e o aço ou ferro utilizados eram facilmente desmagnetizados. Com esses materiais, à base de ferro, obtinham-se coercividades menores que 0,1 kOe e produtos de energia máximos na ordem de 0,5 MGOe.

O desenvolvimento veio mais rapidamente no começo deste século, 1920, com os aços duros, endurecidos por carbono ou trabalhados a frio. Nesses materiais as imperfeições, na forma de discordância e/ou segunda fase no metal, causam um aumento na perda de energia. Essa perda ocorre na forma de um tipo de fricção interna durante o processo de magnetização e são essas imperfeições que permitem o aumento da histerese do material. Além disso, a transformação martensítica associada à dispersão de carbonetos inibe o movimento das paredes dos domínios, conferindo assim um aumento de coercividade.

Mais tarde, em 1930, desenvolveram-se novos materiais magnéticos a partir da liga de Al-Ni-Co, os Alnicos, ligando o alumínio com o cobalto e níquel. Os Alnicos facilitaram a aplicação dos materiais magneticamente duros (ímãs permanentes) em máquinas rotatórias e motores elétricos. Os Alnicos podem ser produzidos por qualquer método de fundição ou por metalurgia do pó e são caracterizados pela alta remanência e baixa coercividade que apresentam. Esses ímãs permanentes apresentam um produto de energia máxima na ordem de 13 MGOe.

As ferrites, materiais magneticamente duros cerâmicos comumente utilizados nos brinquedos e portas de geladeiras, datam de 1950 e representam a base da tecnologia atual dos materiais magneticamente duros. As ferrites são manufaturadas em grande quantidade a partir de ferro e óxidos de bário e estrôncio ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) pela técnica da metalurgia do pó, para atender a demanda em aplicações de baixo custo.

Até o final de 1960, a maioria das ligas com metais de transição no uso de materiais magneticamente duros (Alnicos, aços duros, etc.) eram baseados em compostos de estrutura cristalina cúbica. Essa estrutura é altamente simétrica e possui uma baixa anisotropia magneto-cristalina intrínseca associada e, portanto, os ímãs permanentes baseados nesses materiais utilizavam-se essencialmente da anisotropia de forma para ativar a coercividade.

Novos avanços no desenvolvimento de materiais magneticamente duros foram atingidos após a descoberta de que uma anisotropia magneto-cristalina uniaxial elevada era um fator mais poderoso para melhorar a coercividade do que a anisotropia de forma. Valores de anisotropia magneto-cristalina mais elevados podem ser obtidos em materiais que apresentam uma estrutura cristalina hexagonal ou tetragonal. Após essa descoberta os melhores candidatos estavam entre os óxidos metálicos, carbonetos, boretos, sulfetos, carbonatos e compostos intermetálicos, porém os materiais magneticamente duros à base de terras-raras mostraram-se os mais usuais nesse campo de pesquisa.

Nos últimos 30 anos, os avanços nos valores do produto de energia máximo foram obtidos com as ligas de terras-raras acopladas aos metais de transição (TR-MT). Nessas ligas, os elementos TR são os responsáveis pela anisotropia magneto-cristalina, que é a propriedade que confere a coercividade aos materiais magneticamente duros, enquanto que os elementos MT contribuem com a magnetização e remanência.

O primeiro sucesso foi no final dos anos 60, com o desenvolvimento de materiais magneticamente duros de samário-cobalto (SmCo_5), com o que se obteve um produto de energia máximo na ordem de 28 MGOe. Em 1983, um ímã permanente de alto desempenho, à base de ferro, boro e o terra-rara neodímio ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), foi desenvolvido independentemente nos EUA, pela General Motors, e no Japão, pela Sumitomo. Essa liga rapidamente ultrapassou o samário-cobalto devido a suas propriedades magnéticas

superiores. As figuras 1 e 2 mostram, nessa ordem, as curvas típicas de desmagnetização para os vários tipos de materiais magneticamente duros já existentes e o rápido progresso das propriedades magnéticas desses materiais nos últimos anos.

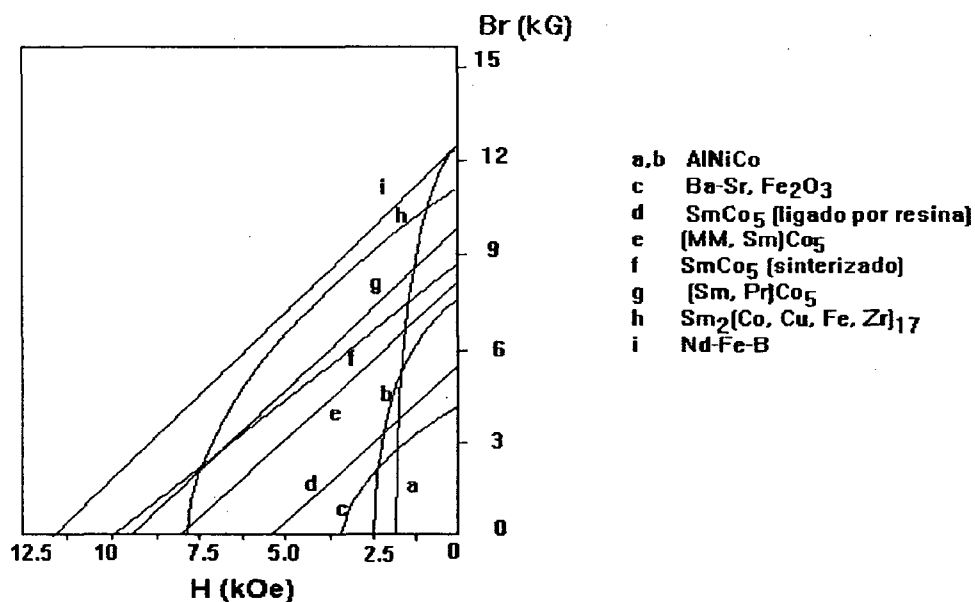


Figura 1 - Curvas típicas de desmagnetização para vários materiais magneticamente duros (ímãs permanentes).

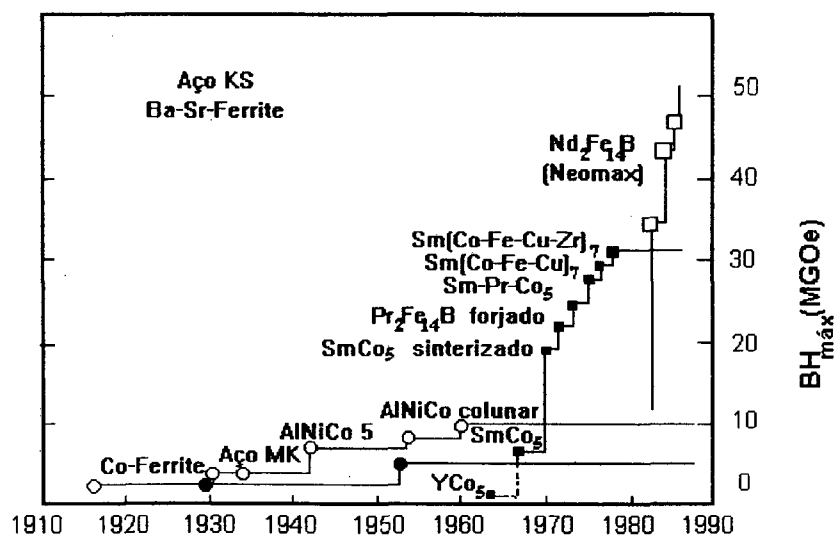


Figura 2 - Produto de energia dos materiais magneticamente duros e sua evolução histórica.

Um novo composto contendo samário, ferro e nitrogênio ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$) foi descoberto, em 1990, por um grupo de pesquisadores europeus; atualmente os esforços se concentram no desenvolvimento de um material magneticamente duro baseado nesse composto à base de nitrogênio, o chamado "Nitromag".

No momento o desafio não se resume somente em descobrir novos materiais e técnicas mais econômicas de processamento mas, também, o de tornar os ímãs permanentes de alto desempenho uma realidade, isto é, de possibilitar a sua aplicação onde possam ser exploradas suas excepcionais propriedades magnéticas.

1.2. Aspectos Comerciais e Mercadológicos

O desenvolvimento de materiais magneticamente duros à base de terras-raras é um sofisticado campo de pesquisa em física, metalurgia e ciência dos materiais, porém um substancial investimento industrial é requerido para tornar real a produção dos mesmos em massa no mercado.

A produção anual de ímãs permanentes é atualmente, de acordo com as estimativas de 1992, da ordem de 2500 milhões de dólares. Os materiais magneticamente duros de alto desempenho, à base de terras-raras, tomam cerca de um terço desse total e o crescimento na demanda para esses materiais avançados alcança um crescimento de cerca de 10 a 20% por ano.

Os japoneses, responsáveis por importantes sucessos na ciência dos materiais magnéticos nesse século, tal como os alnicos e ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro, dominam a produção mundial. Eles detêm mais de 50% do mercado de produção, com os EUA e a Europa mantendo aproximadamente 20% cada, fig. 3 [1].

As ligas de Al-Ni-Co, que datam de 1930, tem caído de uso no mercado, enquanto que o material magneticamente duro cerâmico (ferrite) continua com um crescimento médio de consumo no mercado. Já as ligas de ferro acopladas às terras-raras, descobertas em 1983, estão tendo um rápido crescimento de consumo e hoje já possuem cerca de 25% da fatia do mercado, conforme mostrado na fig. 3.

As vendas dos materiais magneticamente duros de Fe-TR excedem as vendas de qualquer outro tipo, com exceção das ferrites, isto com somente 6 anos após sua introdução no mercado mundial. A chave do rápido sucesso comercial é seu alto produto de energia máximo, o $(BH)_{\text{max}}$, o qual mostra a energia armazenada no seu campo magnético em relação ao volume de material magnético utilizado. As ferrites apresentam um produto de energia de 5 MGOe, promovendo a mais barata energia magnética, e hoje possuem cerca de 55% do mercado, porém detêm 97% da tonelagem de todos os ímãs

permanentes produzidos. Já os materiais magneticamente duros, à base de ferro e terras-raras, apresentam um produto de energia de 50 MGOe e oferecem a vantagem do mais intenso campo magnético com relação ao volume de material utilizado.

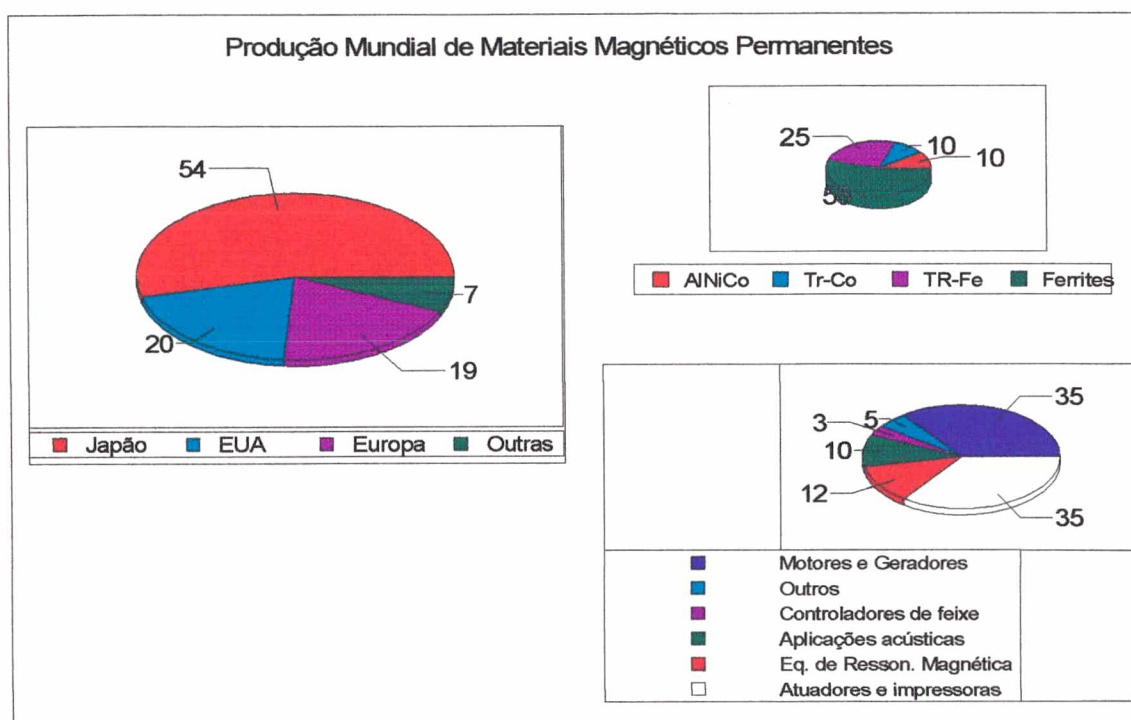


Figura 3 - Produção mundial em percentagem (%) de materiais magneticamente duros.

Hoje, os materiais magneticamente duros estão cerca de 200 vezes mais fortes para mesmo volume do que aqueles datados de 1900, porém ainda existe espaço suficiente para novos avanços. Os melhores ímãs permanentes estão somente em um quarto dos melhores valores teóricos já atingidos, baseando-se nas propriedades magnéticas dos elementos conhecidos.

O preço das matérias primas, especialmente o cobalto, têm sofrido grandes flutuações no mercado, porém esses custos são somente uma fração do custo do produto final. A maior parcela do custo é embutida durante os passos do processamento necessário para a transformação da liga fundida no produto acabado. Existe, portanto, um grande interesse no desenvolvimento de rotas mais simples de processamento, que possibilitem eliminar alguns dos custos envolvidos nos vários passos da tradicional metalurgia do pó. De forma geral, o custo efetivo da rotina de processamento é, portanto, decisivo para a viabilidade de um novo material magneticamente duro que venha a ser sintetizado.

1.3. Objetivos

Desde agosto de 1987, o Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (LABMAT) vem realizando pesquisas que visam a obtenção da tecnologia de produção de materiais magneticamente duros a partir de ligas baseadas em elementos terras-raras.

Até o presente momento o processamento destes materiais magnéticos, baseados em terras-raras, era em grande parte efetuado via metalurgia do pó. Porém, existe uma diferença substancial entre o custo da matéria prima e o produto final sinterizado. Assim, embora a liga fundida possa custar cerca de 26 dólares por quilograma, o produto final da metalurgia do pó pode estar próximo aos 330 dólares por quilograma [2]. Um grande número de técnicas alternativas de processamento têm sido desenvolvidas nos últimos anos e entre as mesmas encontra-se o processo de decrepitação em hidrogênio (HD). Esse processo possibilita uma economia de cerca de 16 a 25% do custo de processamento original, via metalurgia do pó, das ligas de Neodímio-Ferro-Boro [3]. Mais recentemente, 1990, o forjamento uniaxial a quente de ligas fundidas, Pr(Nd)-Fe-B-Cu, para produzir uma orientação preferencial do eixo-C, eixo de fácil magnetização, durante a prensagem na direção de forjamento, tem encontrado bastante interesse devido ao baixo custo relacionado ao processo. O forjamento uniaxial a quente possui a grande vantagem de não envolver o estágio de trabalho com o material na forma de pó. Nesse processo, somente um passo de deformação após o lingote ser fundido e dois simples tratamentos térmicos são necessários para se ter um bom produto final, o que se diferencia dos complicados passos da metalurgia do pó.

Com este método de forjamento uniaxial a quente pode-se ter economias de até 50% dos custos de processamento original via metalurgia do pó e economias bastante significativas com relação ao já estabilizado método HD [3].

A presente tese se enquadra na área de materiais magneticamente duros e consistirá, basicamente, em oferecer um entendimento sobre magnetismo, proporcionar uma breve descrição de como os ímãs permanentes modernos estão sendo processados e caracterizar as ligas, TR-Fe-B-Cu, que serão utilizadas na parte experimental. Em seguida, os dados relevantes da presente pesquisa serão apresentados no capítulo de resultados e discussões, seguido então, pelo devido fechamento da presente tese.

Neste trabalho propõem-se a investigação de um número de variáveis, tais como: temperatura de trabalho a quente (até 810°C), taxa de deformação, percentual de deformação, composição da liga e temperatura de tratamentos térmicos e, ainda, correlacionar as propriedades magnéticas com a microestrutura obtida após o forjamento e tratamentos térmicos. Além disso, efetuaram-se estudos para o entendimento dos

mecanismos envolvidos na orientação preferencial adquirida pelo eixo C, na direção de forjamento, durante a prensagem. Importante também foi estudar a matéria prima de partida, visto que, partindo-se de uma matéria prima mais elaborada, ou seja, com menor tamanho de grão (importante para a coercividade do forjado) e uma textura mais bem pré-alinhada (importante para a remanência do forjado) possibilitaria a produção de um material altamente anisotrópico e conseqüentemente um produto final com propriedades magnéticas superiores. Em resumo, a intenção desta tese é estudar detalhadamente essa inovativa rota de processamento, tendo-se para o futuro, a viabilidade da produção em escala desses materiais magneticamente duros, visto que se trata de um processo bastante simples e econômico.

1.4. Etapas Básicas do Processo

Produção:

- Obtenção da liga por fundição;
- Produção de materiais magneticamente duros por forjamento uniaxial a quente;
- Tratamentos térmicos para melhorar as propriedades magnéticas.

Caracterização:

- Medição das propriedades magnéticas;
- Caracterização microestrutural através de microscopia ótica e eletrônica das ligas, produtos forjados e produtos tratados termicamente;
- Análises térmicas diferenciais;
- Análises termomagnéticas e
- Análises de difração de raios-X.

CAPÍTULO DOIS

TEORIA DO MAGNETISMO

2.1. Unidades Magnéticas

No estudo da teoria do magnetismo têm-se utilizado basicamente dois sistemas de unidades: o CGS e o SI. Hoje existe um forte movimento para a utilização do sistema SI devido ao grande uso desse sistema em Engenharia e áreas técnicas. Por outro lado, o sistema de unidades CGS ainda encontra grande aceitação, sendo que a maioria das publicações na área de materiais magnéticos ainda se utiliza desse sistema. A grande vantagem do uso do sistema CGS é a equivalência numérica entre a densidade de fluxo (B), dada em Gauss (G), e o campo magnetizante (H), dado em Oersteds (Oe), fato este que não se verifica no sistema SI. Na presente tese os resultados serão apresentados no sistema CGS.

As conversões e inter-relacionamentos entre esses dois sistemas de unidades são mostrados na tab. 1.

Tabela 1 - Fatores de conversão e inter-relacionamentos entre os sistemas CGS e SI.

Quantidades	C.G.S	S.I.	Inter-relacionamentos
Fluxo Magnético (Φ)	<i>Maxwell</i>	<i>Weber (Wb)</i>	$1 \text{ Maxwell} = 10^{-8} \text{ Wb}$
Campo Magnético (H)	<i>Oersted (Oe)</i>	(Am^{-1})	$1 \text{ Oe} = 79,58 \text{ Am}^{-1}$
Densidade de Fluxo (B)	<i>Gauss (G)</i> <i>(B = H) ao ar</i>	$(B_0) \text{ Tesla (T)}$ $(B = \mu_0 H)$	$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$
Produto de energia máximo $(BH)_{\text{max}}$	<i>MGOe</i>	kJm^{-3}	$1 \text{ MGOe} = 7,958 \text{ kJm}^{-3}$

2.2. Tipos de Magnetismo [4-8]

Os materiais magnéticos podem ser classificados dentro de cinco grupos: paramagnéticos, ferromagnéticos, anti-ferromagnéticos, ferrimagnéticos e diamagnéticos.

2.2.1. Paramagnetismo

Dentro da física do estado sólido a teoria do paramagnetismo é descrita utilizando-se da clássica expressão de Langevin [4], na qual se sugere que existe uma dependência da susceptibilidade paramagnética (χ) com a temperatura. Essa dependência é dada pela lei de Curie:

$$\chi = C/T \quad (2.1)$$

onde C é a constante de Curie e T a temperatura em Kelvin.

A susceptibilidade dos materiais paramagnéticos é dita positiva e é da ordem de 10^{-5} a 10^{-3} em baixos campos (H), ou seja, a magnetização é proporcional ao campo aplicado.

Posteriormente foi mostrado [4] que essa lei de Curie é somente um caso particular da lei geral de Curie-Weiss:

$$\chi = C/(T - \theta) \quad (2.2)$$

onde, C é a constante de Curie e θ é uma constante equivalente para a temperatura.

A fig. 4 mostra o ordenamento paramagnético no qual se tem a tendência do alinhamento dos momentos magnéticos sem a aplicação de um campo externo. Na presença de um campo os momentos magnéticos vão se alinhar na direção deste campo.

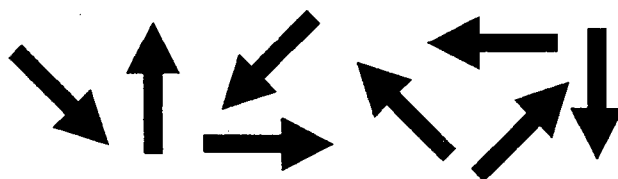


Figura 4 - Ordenamento paramagnético com todos os spins ordenados aleatoriamente.

2.2.2. Ferromagnetismo

Esses materiais magnéticos não requerem um campo magnético externo para que apresentem momento magnético. A magnetização espontânea (M_s) diminui com o aumento da temperatura, devido à agitação térmica. A temperatura crítica na qual essa magnetização espontânea desaparece é conhecida como temperatura de Curie.

Os materiais ferromagnéticos como o Co, Fe e Ni tornam-se paramagnéticos acima de sua temperatura de Curie, conforme fig.5.

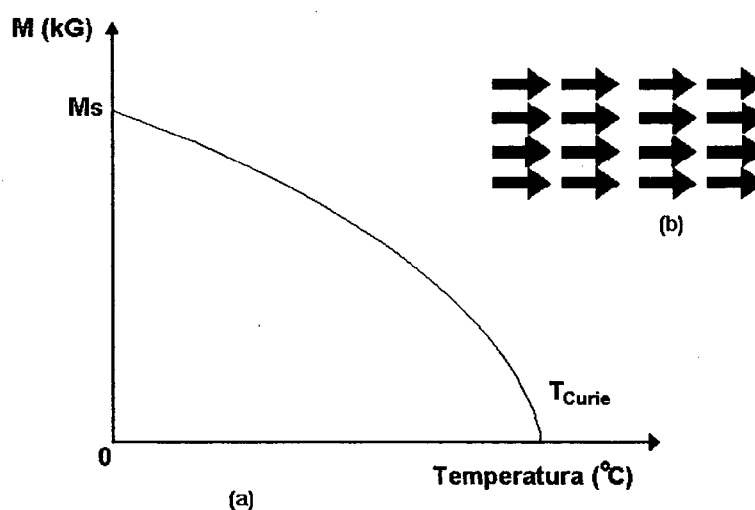


Figura 5 - Variação da magnetização espontânea (M_s) com a temperatura para um material ferromagnético (5a) e o ordenamento ferromagnético com todos os spins paralelos e em mesma direção (5b).

2.2.3 Anti-ferromagnetismo

O anti-ferromagnetismo pode ser entendido por dividir o material dentro de duas seções do reticulado cristalino (A e B), onde o momento magnético em uma parte interage com o momento magnético da outra seção, com um coeficiente de acoplamento negativo, porém com uma interação na sua própria seção com um coeficiente de acoplamento positivo, fig. 6.

Esse estado é relacionado com o ferromagnetismo, porém existe um alinhamento anti-paralelo de momentos atômicos, resultando em uma magnetização não espontânea.

Metais anti-ferromagnéticos como o Cr e Mn tornam-se paramagnéticos acima da sua temperatura de transição, também chamada de temperatura crítica (T_n), temperatura

de Neel, 35 e -173°C respectivamente. Os materiais anti-ferromagnéticos também obedecem a lei de Curie-Weiss, equação 2.2.

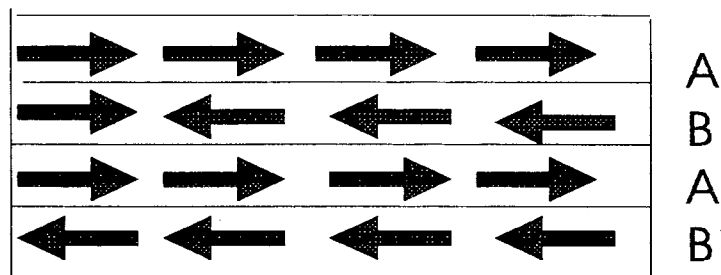


Figura 6 - Ordenamento anti-ferromagnético com os momentos de spins iguais em uma das seções mas com direções opostas.

2.2.4. Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo é um caso particular do anti-ferromagnetismo, em que os momentos magnéticos das partes do reticulado cristalino (A e B) estão alocados em direções opostas, porém com diferentes magnitudes, resultando assim numa magnetização espontânea (M_s), fig.7. O ordenamento ferrimagnético foi sugerido por Neel [5], em 1948, para explicar o comportamento das ferrites. Acima da temperatura de Curie esses materiais tornam-se, também, paramagnéticos.

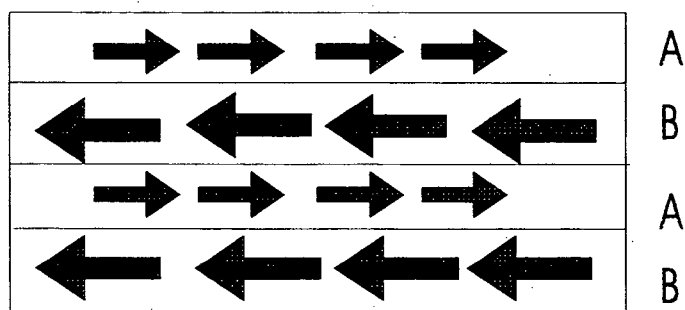


Figura 7 - Ordenamento ferrimagnético mostrando um alinhamento anti-paralelo dos momentos dos spins, porém com diferente magnitude.

2.2.5. Diamagnetismo

Elementos sem momento magnético atômico permanente são incapazes de exibir paramagnetismo ou ferromagnetismo. Nesses materiais os átomos possuem suas camadas eletrônicas completas de elétrons e, portanto, não apresentam momento magnético. Quando sujeitos a um campo magnético, surge uma fraca magnetização induzida oposta ao campo aplicado e dessa maneira apresentam uma susceptibilidade (χ) negativa, que é da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} . Essa susceptibilidade magnética é substancialmente independente da temperatura, esse é o caso que rege os materiais supercondutores [4].

2.3. Natureza da Magnetização (Domínios e Paredes de Domínios)

Pode-se observar, em um material ferromagnético, que o mesmo é composto de um grande número de pequenas regiões, ditas domínios, cujos contornos podem ser perfeitamente determinados. Essas regiões se caracterizam por possuir em seu interior uma única orientação magnética [9]. De acordo com o modelo de domínios, estes são magnetizados em direções diversas, de tal maneira que suas contribuições para o campo externo se anulam. Quando esses domínios são colocados sob a influência de um campo magnético externo, eles tendem a orientar-se. A resultante dos efeitos de cada domínio deixa então de ser nula, e o material torna-se magnetizado. O campo externo pode ser produzido tanto por materiais magneticamente duros como por correntes elétricas.

As fronteiras entre os domínios são chamadas de paredes de Bloch. Estas paredes não são somente um contorno, mas uma faixa de transição. Sua espessura (δ) poderá ir de algumas centenas até milhares de distâncias atômicas. Dentro da parede, a orientação dos momentos magnéticos atômicos muda gradativamente, como é mostrado na fig. 8 [10].

O processo de magnetização sob a ação de um campo externo dá-se principalmente através da movimentação das paredes de Bloch, como foi esquematizado na fig. 8. Esta movimentação faz-se com o objetivo de minimizar a energia total, tendo em vista a energia do fluxo externo, podendo ser dificultada pelas propriedades de anisotropia do cristal, imperfeições, tensões internas, inclusões não-magnéticas e contornos de grão [11]. Estes são os fatores que irão influir sobre a permeabilidade, a remanência e a coercividade, que serão abordados na seção 2.4. Outro processo elementar que ocorre na magnetização de um material ferromagnético são as rotações de domínios, por meio das quais os momentos atômicos em um domínio alinham-se simultaneamente na direção do

campo aplicado, afastando-se da direção de fácil magnetização, determinada pela anisotropia magneto-cristalina.

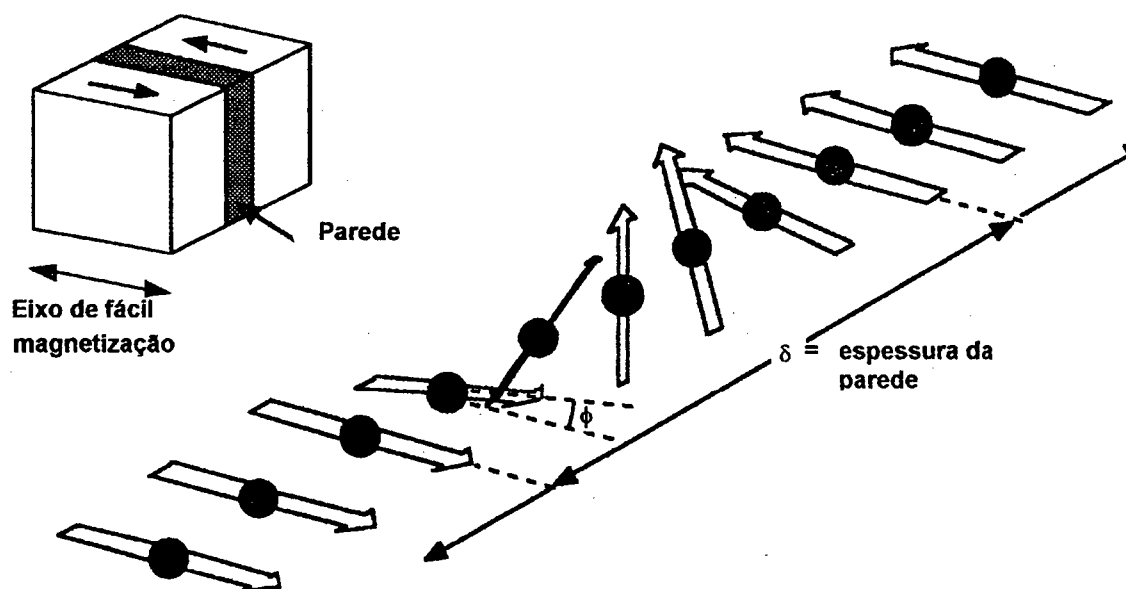


Figura 8 - Estrutura das paredes de Bloch, mostrando um alinhamento dos momentos magnéticos individuais girados de 180° [10].

A fig. 9 mostra os mecanismos de magnetização de um material ferromagnético, quando sobre ele é aplicado um campo magnético externo. Observa-se a clara movimentação das paredes de Bloch, com o deslocamento da parede às custas dos demais domínios. A seguir, observa-se o alinhamento dos domínios, por rotação dos mesmos, na direção do campo externo aplicado. Esses dois processos de magnetização são observados na curva de magnetização inicial típica da fig. 9, que parte de um material completamente desmagnetizado.

A seção íngreme da curva corresponde à condição de fácil magnetização, em que o processo predominante é o do deslocamento das paredes. A seção plana corresponde à condição de difícil magnetização, em que predomina o processo de magnetização por rotação dos domínios.

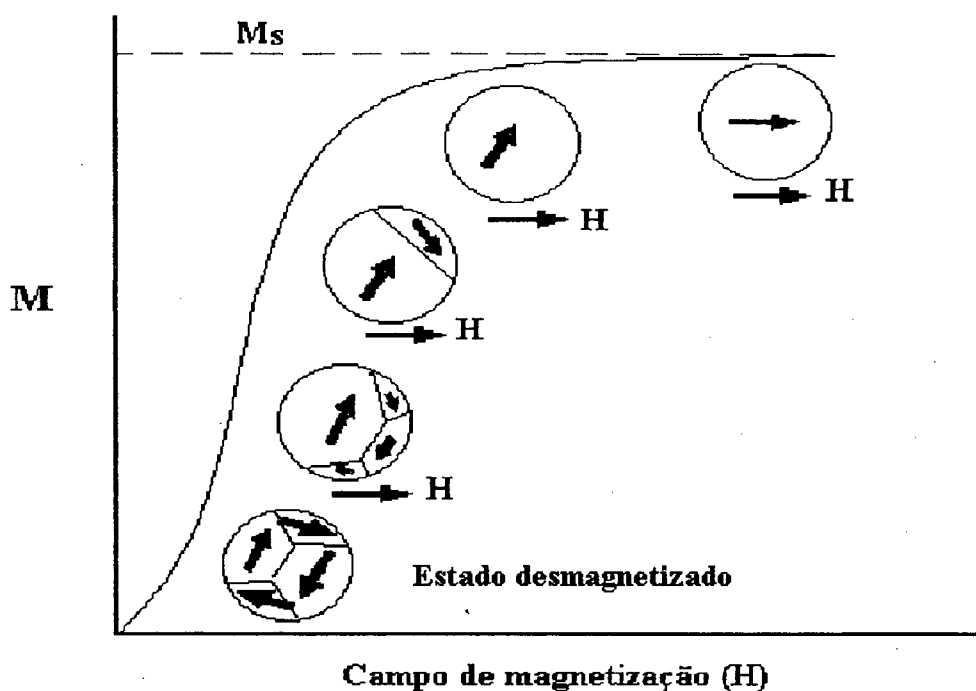


Figura 9 - Influência da aplicação de um campo magnético externo sobre o deslocamento das paredes de Bloch e rotação dos domínios.

2.4. Curva de Histerese e seus Parâmetros de Magnetização [1,4-8,12]

O comportamento macroscópico dos materiais magnéticos pode ser estudado utilizando-se uns poucos parâmetros magnéticos. Este trabalho se concentra no estudo da classe mais importante dos materiais magnéticos, os ferromagnéticos.

Em aplicações de engenharia os materiais ferromagnéticos são utilizados devido a suas altas permeabilidades, as quais, possibilitam as altas induções magnéticas obtidas com baixos campos magnéticos aplicados. Também a sua habilidade em reter a magnetização e, portanto, de agir como uma fonte adicional de campo, vai gerar um torque nos dipolos magnéticos, tomando-os adequados para a utilização em motores elétricos. Dessa forma os materiais ferromagnéticos possuem, em geral, grandes valores de permeabilidade relativa (μ_r) e susceptibilidade (χ).

As permeabilidades relativas para os materiais ferromagnéticos usualmente estão na faixa de 10 a 10^5 para as ligas especiais tais como as "permalloys" e "superalloys", à base de ferro e níquel. Os materiais magneticamente duros não apresentam permeabilidades tão elevadas, e a sua aplicação depende basicamente da sua

retentividade, a qual é uma propriedade importante para os ferromagnéticos, além da permeabilidade [4].

Como se sabe, os materiais ferromagnéticos podem ser magnetizados, ou seja, são capazes de apresentar uma magnetização quando são expostos a um campo magnético, e de reter sua magnetização quando o campo é removido. A retentividade é o principal parâmetro que diferencia os ferromagnéticos dos paramagnéticos, que, embora adquiram um momento magnético em um campo aplicado H , não podem manter essa magnetização quando o campo é retirado.

A maneira mais comum de representar as propriedades magnéticas de um material ferromagnético é pela sua curva de histerese. A curva de histerese surge ao se plotar a indução magnética (B) para várias intensidades de campo aplicado (H). Alternativamente, pode-se plotar a magnetização (M) versus o campo aplicado (H), mas tem-se as mesmas informações, desde que

$$B = H + 4 \pi M \quad (\text{CGS}) \quad (2.3)$$

Essa relação, após algumas considerações envolvendo transformações entre os sistemas de unidades, pode ser expressa no sistema de unidades SI, como

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (\text{SI}) \quad (2.4)$$

onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$).

A densidade de fluxo (B) é determinada pela magnetização (M), que é o momento magnético por unidade de volume, que surge pelo alinhamento dos momentos magnéticos dos átomos ou íons, quando um campo externo está sendo aplicado e pelo efeito desse campo aplicado (H). A densidade de fluxo (B) não atinge um ponto de saturação bem definido, pois um aumento de H sempre produz um aumento em B . Porém, pelo total alinhamento da estrutura dos domínios durante a aplicação do campo externo, a magnetização M sempre atinge um ponto de saturação (M_s), fig. 9. Quando isso ocorre a variação de B é muito pequena, tomando possível a definição de B por extrapolação ($B_s = H + 4 \pi M_s$).

Desta forma os parâmetros significativos associados com a curva de histerese são, fig.10:

- A magnetização remanescente (M_r) ou indução remanescente (B_r), quando $H = 0$ (pela retirada do campo aplicado);

- A coercividade (H_{cb}) ou coercividade intrínseca (H_{ci}), que é o campo para o qual a indução (B) ou a magnetização (M) é zero; e

- O fator de quadratura (FQ) da curva de histerese, "squareness factor", que indica a estabilidade de um material magnético permanente durante sua desmagnetização.

O FQ é obtido pela divisão de H_k pela coercividade intrínseca do material. H_k , por definição, é o valor do campo anisotrópico para o material com 0,9 de B_r (remanência), e é obtido do segundo quadrante da curva de desmagnetização.

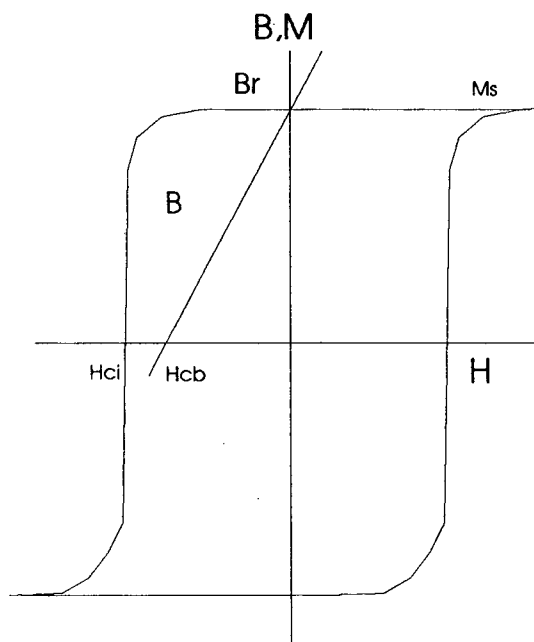


Figura 10 - Curva de histerese.

Na prática, materiais magneticamente duros operam no segundo quadrante de sua curva de histerese e os melhores resultados são alcançados com uma forma em que otimize B e H, de forma tal que a energia criada pelo material magnético permanente seja maximizada com respeito ao volume de material magnético utilizado. Essa maximização da energia armazenada com relação ao volume, fornecerá o mais importante parâmetro de avaliação dos materiais magneticamente duros, o produto de energia máximo $(BH)_{max}$. O produto de energia máximo é tanto maior quanto maior a área da curva de histerese e é obtido, pelo produto de B por H, do segundo quadrante da curva de desmagnetização, fig.11. Em função da forma do material magnético permanente e do campo desmagnetizante (H_d) a que o mesmo estará sujeito, calcula-se o seu ponto de operação (P). Em resumo, para se produzir um campo magnético em um espaço vazio, "gap", da maneira mais eficiente possível, o ponto de trabalho (W) deve coincidir com o valor de $(BH)_{max}$.

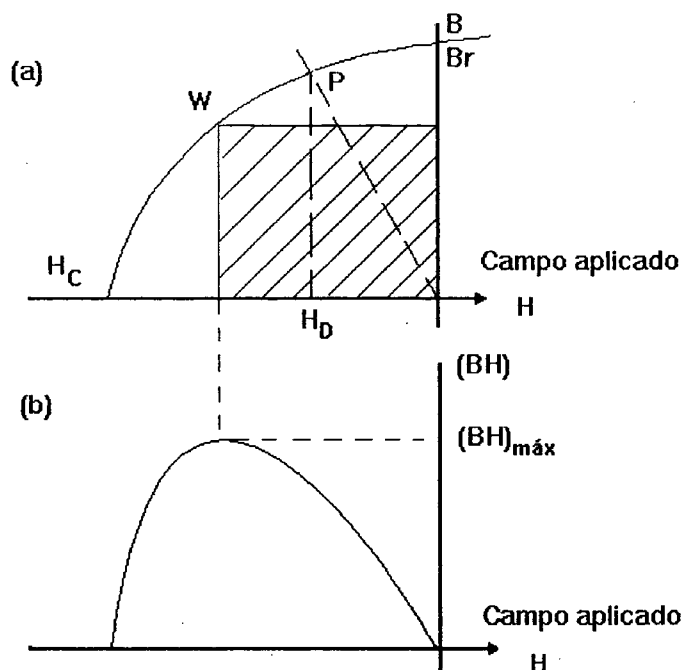


Figura 11 - Determinação do produto de energia máximo $(BH)_{\max}$.

2.5 Tipos de Anisotropia [5-7,13]

Quanto à anisotropia magnética, propriedade esta que significa que as propriedades magnéticas do material dependem da direção na qual as mesmas estão sendo medidas, os materiais magnéticos podem apresentar basicamente três tipos: anisotropia magneto-cristalina, anisotropia de forma e anisotropia de tensão.

Os materiais ferromagnéticos com alta anisotropia magneto-cristalina, propriedade intrínseca ao material, apresentam uma larga histerese quando medidos na direção favorável (direção de fácil magnetização). Nesses sólidos anisotrópicos os eixos cristalográficos alinham-se ao longo das direções que levam o sistema para um estado de mais baixa energia e, como consequência, ocasionam o aparecimento de um momento magnético.

Com relação à anisotropia de forma teremos os três principais parâmetros (coercividade, magnetização e produto de energia máximo) associados aos materiais

magneticamente duros, relacionando-se, com relação à forma do mesmo de acordo com o ilustrado na fig. 12.

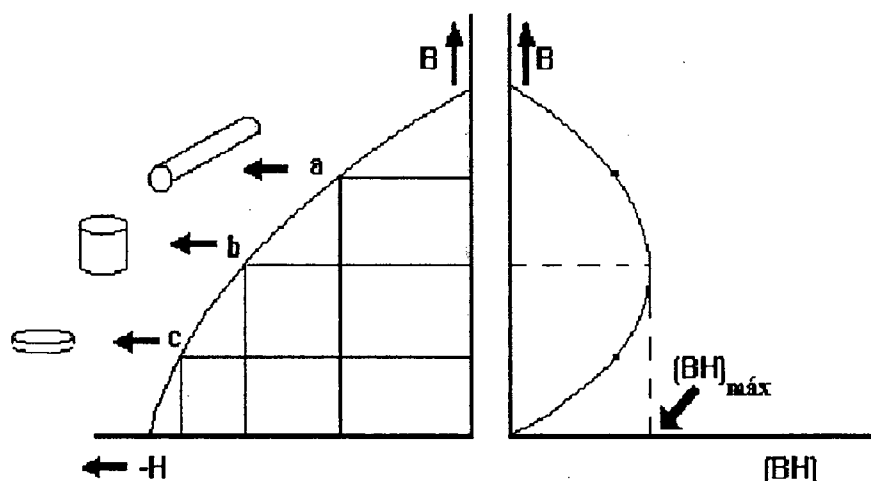


Figura 12 - Influência da forma do ímã permanente sobre as propriedades magnéticas [13].

Os melhores resultados são obtidos com a forma alongada, que conjuga os melhores valores de coercividade e magnetização remanescente para $(BH)_{\max}$ ótimo.

Qualquer corpo magnético com uma forma alongada possui uma maior anisotropia no sentido do comprimento, ou seja, pode girar e alinhar-se com seu eixo de maior anisotropia (de mais fácil magnetização) paralelo a um campo externo aplicado.

Pela fig. 12 tem-se, que com a forma alongada (de bastão), o alinhamento se dá com bastante facilidade, baixo campo magnético é requerido, e o resultado é uma alta magnetização para baixo campo aplicado. Para a forma plana (de prato) campos mais altos são necessários para o alinhamento do material, resultando em um corpo com maior coercividade final.

Um corpo como o de uma esfera, forma simétrica, não apresenta anisotropia a menos que as partículas pelas quais o mesmo é formado apresentem anisotropia cristalina ou de tensão. Dessa forma, um corpo composto de partículas finas pode apresentar uma maior anisotropia pela soma dos diferentes tipos de anisotropia existentes. Esse corpo pode, portanto, apresentar grande coercividade, resultante do

tamanho das partículas, se pequenas o bastante para serem partículas de monodomínios, e da forma das partículas.

Forças externas não produzem uma mudança significativa sobre as propriedades magnéticas na maioria dos materiais magneticamente duros e, por conseguinte, a influência da tensão macroscópica não é muito levada em conta na teoria do magnetismo. Por outro lado, é óbvio que a tensão pode aumentar entre precipitados e matriz ou duas diferentes fases de diferentes composições químicas. Essa tensão na rede cristalina deve promover certa distorção nos parâmetros de rede do cristal deformado, modificando a anisotropia cristalina, esta sim de grande importância no estudo dos materiais magnéticos.

2.6 Propriedades Exigidas de um Material Magneticamente Duro (Ímã Permanente) [1,5-7,13]

Simplesmente pelo fato de um material apresentar características, tais como ferromagnetismo, anisotropia (apresentar uma direção de magnetização favorável) e uma temperatura de Curie definida, ele não é normalmente um material magneticamente duro. Esse material deve apresentar uma série de outras características para efetivamente ser chamado de material magneticamente duro (ímã permanente). O ferromagnetismo dos materiais magnéticos é semi-encoberto, porque a magnetização tende a se dividir dentro de um modelo de domínios, conforme seção 2.3, cada um magnetizado numa direção diferente. O estado de total magnetização de um material magneticamente duro é portanto bastante instável, e uma microestrutura adequada (distribuição de fases cristalográficas, precipitados, tensões internas, contornos de grão, etc.) deve ser processada durante a manufatura, para impedir a nucleação e crescimento dos domínios e o movimento das paredes desses domínios. Dessa maneira, uma vez que a magnetização esteja saturada pela aplicação de um campo magnetizante elevado para eliminar a estrutura desordenada de domínios, o material magnético permanente permanecerá no seu estado totalmente magnetizado. Cada material magnético apresenta alguns problemas durante seu processamento, porém como descrito acima, é muito importante a obtenção de uma microestrutura adequada.

2.6.1. Relacionamento das Fases e Distribuição na Microestrutura

Materiais magneticamente duros têm freqüentemente uma microestrutura composta de várias fases. Então, para otimizar sua microestrutura, as várias fases que coexistem em equilíbrio devem ser claramente identificadas em função da composição e temperatura. Se a qualidade do ímã permanente deve ser mantida, idealmente, as fases não magnéticas devem ser evitadas, controladas ou reduzidas o tanto quanto possível.

Cuidadosa investigação no sistema Nd-Fe-B revelou uma pequena região em que foram identificadas duas fases. Essa região era composta de grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ cobertos por uma fina camada não magnética, rica em neodímio. Materiais magnéticos para ímãs permanentes baseados nesse sistema ternário revelaram propriedades magnéticas duras superiores, comparados aos ímãs convencionais de três fases, os quais contêm uma fase não magnética, a fase $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Portanto, visando obter boas propriedades magnéticas, essa fase rica em boro deveria ser evitada, reduzida ou controlada.

A adição de alguns aditivos (dopantes) pode ainda mudar a microestrutura e melhorar as propriedades magnéticas. Em particular, o gálio e o vanádio são os indicados para melhorar a resistência à corrosão e melhorar a coercividade, com relação à dependência da coercividade com a temperatura, dos materiais magneticamente duros de Nd-Fe-B.

2.6.2. Coercividade e seus Mecanismos de Controle [1,5-8,14]

Um material magneticamente duro se distingue dos outros tipos de materiais magnéticos por sua larga curva de histerese e coercividade, que é a medida da capacidade de um material magnético resistir à desmagnetização pela ação de seu próprio campo gerado internamente, ou por campos desmagnetizantes externos. Ou seja, apresentando uma larga histerese e grande coercividade o material é capaz de permanecer magnetizado na presença de um campo magnético oposto. Duas condições devem ser totalmente preenchidas para o material apresentar uma apreciável coercividade. São elas: o material deve possuir uma forte anisotropia intrínseca e ao mesmo tempo ter uma microestrutura apropriada.

Ímãs permanentes de Nd-Fe-B, preparados por sinterização de pós, são compostos de grãos magnéticos individuais, geralmente medindo 5 μm , dispersos em uma matriz não magnética. Quando esses materiais são sujeitos a um campo externo

oposto, a sua direção de magnetização, domínios reversos serão espontaneamente nucleados e crescerão exponencialmente se o campo exceder a um certo valor crítico.

Ímãs permanentes de Nd-Fe-B, preparados a partir de fitas obtidas pelo resfriamento rápido da liga fundida, têm uma microestrutura diferente. Essa microestrutura é composta de minúsculos grãos magnéticos, de aproximadamente 20 nm, em contato direto uns com os outros, e aqui a coercividade tem outro mecanismo. Um domínio reverso pode nuclear, mas na sua superfície a parede do domínio tem a tendência de ser bloqueada pelas inhomogeneidades magnéticas, tais como contornos de grão e precipitados. O domínio pode crescer somente quando o campo for suficientemente grande para ultrapassar a energia do elemento bloqueante. Ainda não está completamente claro se uma real nucleação ou bloqueamento realmente ocorre, porém o mecanismo de controle por barreiras pode ser mais estável do que o mecanismo de nucleação para materiais magneticamente duros expostos a altas temperaturas.

A diferença entre esses dois tipos de comportamento, nucleação de domínios reversos e bloqueamento das paredes dos domínios reversos, para a coercividade, pode ser explicada ao se observar o comportamento do material durante o estado inicial de magnetização, fig. 13.

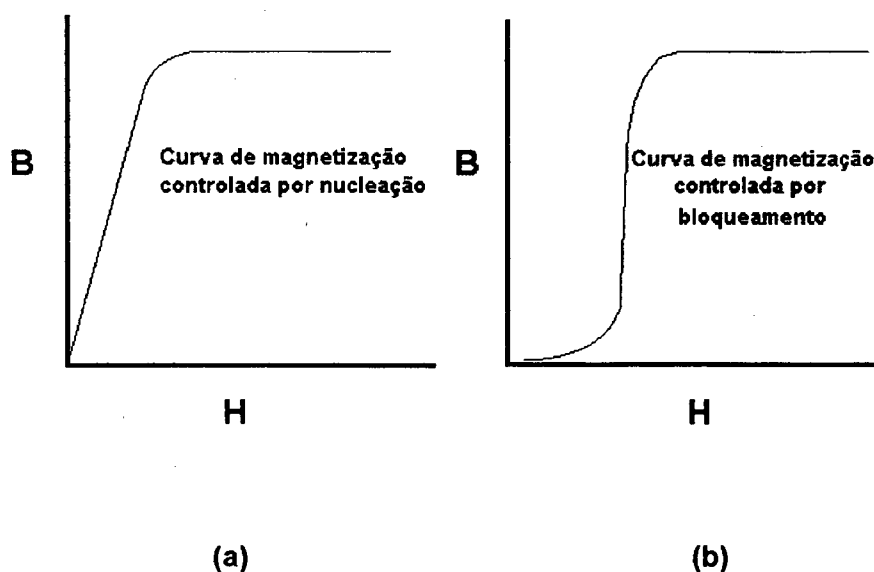


Figura 13 - Curvas de magnetização mostrando o comportamento de materiais magneticamente duros controlados pelo mecanismo de nucleação (a) e bloqueamento (b).

No primeiro mecanismo de controle da coercividade, as paredes dos domínios existentes se movem com grande facilidade e a permeabilidade inicial é bastante elevada;

com isso, o material magneticamente duro já se aproxima da saturação com baixos campos aplicados. Para o segundo mecanismo de controle da coercividade, as paredes dos domínios não podem mover-se com tal facilidade e a permeabilidade permanece baixa até que o campo aplicado atinja um valor próximo ao da coercividade, e somente então o material magnético se aproxima da saturação.

2.7 - Materiais Magneticamente Moles [4-7,12,15]

Até o presente momento, discutiram-se os materiais magneticamente duros (ímãs permanentes), fig. 10. Porém, ainda, deve-se fazer uma distinção entre os materiais magneticamente duros e magneticamente moles, fig.14. A coercividade é o principal parâmetro de distinção entre esses dois tipos de materiais. Tradicionalmente, um material com coercividade menor que 0,01 kOe (1 kA/m) é considerado magneticamente mole, enquanto que materiais que apresentam coercividade maior que 0,12 kOe (10 kA/m) são ditos magneticamente duros.

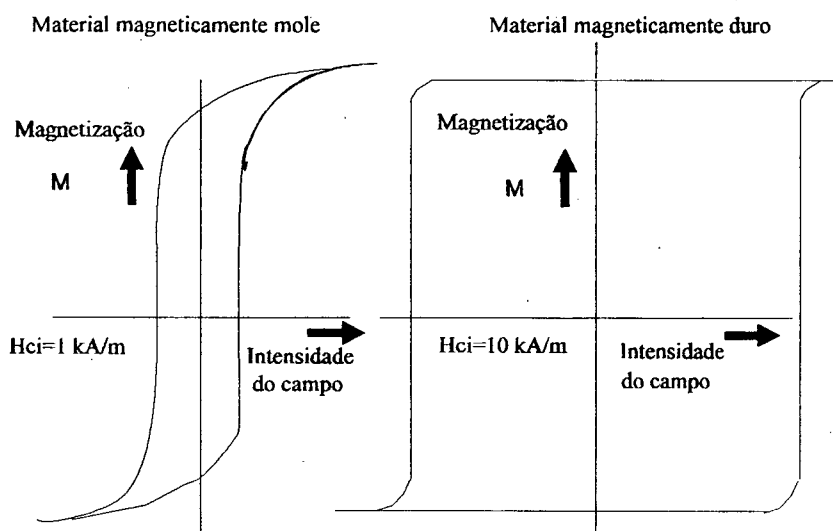


Figura 14 - Comparação entre os laços de histerese para um material magneticamente duro e um magneticamente mole.

Os materiais magneticamente moles devem apresentar uma curva de histerese estreita e uma coercividade tão baixa quanto possível, sendo que dessa forma apresentam uma histerese menor durante a magnetização do mesmo.

A coercividade intrínseca, H_{ci} , é geralmente maior que a coercividade, H_{cb} , para os materiais magneticamente duros, enquanto que para os materiais magneticamente moles, em que a coercividade é menor, tem-se um $H_{ci} \cong H_{cb}$.

Os materiais magneticamente moles são normalmente utilizados como núcleo de solenóides (eletroímãs) e de transformadores. Eles basicamente ativam a intensidade de fluxo dentro do solenóide e com isso aumentam a indutância. Os materiais magneticamente moles são materiais magnéticos com alta resistividade elétrica e alta permeabilidade (μ) e, por conseguinte com alta indutância.

A permeabilidade é o mais importante parâmetro para esses materiais, já que indica quanta indução magnética é gerada pelo material em um dado campo magnético. As ligas de níquel "permalloy", por exemplo, exibem uma coercividade de 0,005 kOe (0,4 A/m) e permeabilidade relativa $\mu_r = 100000$. A permeabilidade relativa para alguns materiais magneticamente duros, como o ímã permanente de cobalto platina, é de $\mu_r = 1,1$, porém a coercividade é bem mais elevada.

Em resumo, as aplicações para os materiais magneticamente moles estão exclusivamente associadas com geradores, motores, transformadores, receptores de sinais de rádio, micro-ondas, indutores, relés e eletroímãs, nos quais o material magnético é usado para amplificar o campo gerado por correntes elétricas, ou seja, aplicações em que são necessárias uma alta permeabilidade e baixa coercividade.

Finalmente, considerando-se as propriedades básicas dos materiais magnéticos, pode-se dizer que para as diversas propriedades os seguintes fatores comandam as aplicações:

- Materiais para transformadores necessitam de alta permeabilidade e uma curva estreita de histerese, pois necessitam de uma eficiente conversão de energia elétrica, ou seja, baixa perda por histerese;
- Materiais para eletroímãs necessitam de baixa remanência e baixa coercividade, para que a magnetização possa ser facilmente reduzida para zero, quando necessário; e
- Materiais para ímãs permanentes necessitam de alta remanência e alta coercividade, para que possam reter uma magnetização tão alta quanto possível.

CAPÍTULO TRÊS

LINHAS DE PESQUISA EM MATERIAIS MAGNÉTICOS

O estudo de materiais magneticamente duros à base de terras-raras é um sofisticado campo de pesquisa em física, metalurgia e ciência dos materiais. Hoje, a pesquisa no campo de materiais magnéticos está dividida em três áreas principais; materiais, processamento e aplicações, as quais têm os propósitos descritos em seguida.

3.1. Materiais [1,5,7-8,14,16]

Nesta linha são sintetizadas e investigadas novas ligas à base de terras-raras, enfocando considerações teóricas e práticas para o desenvolvimento, principalmente, da coercividade, essencial numa liga magnética, para torná-la um material magneticamente duro.

3.1.1. Novas fases

As atividades visando ao desenvolvimento de novas fases estão centradas nos compostos de terras-raras (TR), combinados com os metais de transição (MT), principalmente o Fe, Ni e Co que exibem ferromagnetismo no estado elementar e nos compostos de terras-raras (TR) acoplados com o ferro.

Nas ligas TR-MT os metais de transição que apresentam as camadas 3d, 4d e 5d incompletas, promovem a magnetização e a estabilidade térmica, e o elemento terra-rara é o que responde pela origem da anisotropia magneto-cristalina. Essa anisotropia provém da camada 4f incompleta que esses elementos apresentam, e que irá promover um momento magnético orbital e de rotação, de spin, pelos elétrons não emparelhados.

Nas ligas TR-Fe os elementos terras-raras, com pesos atômicos menores (Nd e Pr), combinam-se ferromagneticamente com o Fe, enquanto que os elementos terras-raras pesados apresentam um acoplamento anti-ferromagnético com o ferro.

Nas ligas TR-Fe-B, o boro tem a função de expandir as distâncias interatômicas de Fe-Fe e/ou diminuir o número de vizinhos mais próximos do Fe, resultando em uma temperatura de Curie mais elevada, quando comparada com o composto binário TR-Fe. Dessa forma torna-se possível a produção de um material ferromagnético em temperaturas relativamente altas. O objetivo do estudo da presente tese são as ligas de TR-Fe-B.

Um importante avanço científico, em materiais magnéticos, veio com a descoberta de que as propriedades magnéticas podem ser ativadas através de uma modificação intersticial, pela introdução de uma fase gasosa. O primeiro nitreto metálico intersticial, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (Nitromag), foi produzido aquecendo o pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em uma atmosfera de gás nitrogênio. O nitrogênio é absorvido em três centros intersticiais locais, ao redor do elemento terra-rara, e dessa maneira propicia uma forte anisotropia magneto-cristalina. A expansão da rede cristalina, da ordem de 6%, devida ao nitrogênio dissolvido, eleva drasticamente a temperatura de Curie de 125 para 470°C. A magnetização se compara à do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, mas a anisotropia magneto-cristalina é duas vezes mais forte.

Gases nitrogenados podem ser substituídos por gases de hidrocarbonetos para produzir carbonetos intersticiais, e outras estruturas intermetálicas podem ser modificadas, oferecendo propriedades variadas para atender às propostas específicas.

Outros materiais magnéticos usuais são os pseudo-binários $\text{Sm}(\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x)$, em que $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Si}$, etc., os quais cristalizam em uma estrutura tetragonal do tipo ThMn_{12} [1]. Os melhores deles mostraram uma temperatura de Curie e anisotropia similar ao $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, mas apresentaram uma menor magnetização. Esses compostos ainda podem ser melhorados por uma modificação intersticial com nitrogênio ou carbono.

Outros resultados promissores vem sendo encontrados com as fitas de $\text{R}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ produzidas por solidificação rápida, item 3.2.1.b., as quais se cristalizam em uma fase de Fe_3B que contém muito pouco do elemento terra-rara [17]. Esse material poderia ser usado na produção dos ímãs permanentes ligados por resinas, "bonded magnets", que possuem um modesto produto de energia, boa resistência à corrosão, porém um baixo custo de processamento.

3.1.2. Estrutura e Crescimento dos Cristais

A baixa simetria produzida, devida à posição em que os dois átomos de neodímio estão alocados na estrutura cristalina, é agora conhecida por dar a origem a forte anisotropia magnética, a qual leva ao surgimento da histerese e boas propriedades

magnéticas duras [1]. Aqui é de grande importância a obtenção de monocristais para a análise, usando técnicas tais como raios-X e difração de nêutrons, pois os mesmos não exibem histerese e permitem uma medida rigorosa da anisotropia.

3.2. Processamento [1,5,8,12,14,16,18]

Nesta linha, os principais interesses estão localizados na microestrutura das ligas magnéticas e nos problemas associados com o processamento e a estabilidade dos materiais magneticamente duros produzidos. A chave para o desenvolvimento dos métodos inovativos de processamento é o custo e a eficiência do processo.

3.2.1. Fundição da Liga

A produção de um material magnético começa com a produção da liga fundida do material terra-rara. As propriedades do material magnético permanente final dependem do estado inicial do lingote e, portanto, é importante promover uma solidificação controlada para os estudos das fases em equilíbrio e uma direção de crescimento preferencial dos cristais.

Hoje, têm-se estudado as condições de fundição para se minimizar a quantidade de ferro livre no lingote, o qual tem um efeito negativo sobre as etapas subsequentes de moagem da liga e a curva de histerese do material magnético permanente final. Os lingotes fundidos de Nd-Fe-B têm também apresentado larga quantidade da fase rica em neodímio, a qual tem uma influência fortemente negativa sobre a coercividade e as propriedades de corrosão do produto sinterizado final.

a) Solidificação Direcional

Este processo encontra aplicação, principalmente, nas ligas de Pr-Fe-B-(Cu) e Nd-Fe-B-(Cu), para a produção de materiais magneticamente duros fundidos "in situ" e trabalhados a quente, em que a estrutura de grãos colunares, com uma direção preferencial de orientação, torna a liga fundida solidificada direcionalmente adequada a esses processos. A grande vantagem reside no fator econômico, pois se tem um processo de baixo custo para a produção de materiais magneticamente duros.

Se uma liga fundida é vazada em um molde resfriado, em que as paredes do molde são refrigeradas com água, o líquido que entra em contato com o molde é, também, resfriado. Este fato irá iniciar um processo de nucleação de uma camada de cristais em contato com a parede do molde, e a solidificação da liga tem início. O processo de solidificação continuará, pois os cristais continuarão crescendo como um resultado da contínua extração de calor pelas paredes do molde resfriado. Esses cristais, próximos à parede do molde, possuem geralmente uma orientação aleatória e após o crescimento esses cristais constituirão a zona coquilhada. Por outro lado, em regiões um pouco mais afastadas da parede do molde, o crescimento dos cristais é competitivo, e quando uma grande quantidade de cristais é nucleada, uma boa parte deles cresce com uma forte orientação preferencial. Observa-se nessas condições que os cristais que sobrevivem têm uma forte orientação preferencial na direção para o centro do molde, que é a mesma da de crescimento das dendritas. Dessa forma, a estrutura dendrítica pode sempre ser visualizada na direção que esses cristais preferenciais exercem sua dominância. Já os cristais com outras orientações e nucleados na massa líquida são, então, suprimidos porque eles não crescem nas regiões distantes da parede do molde com velocidades tão altas quanto aos próximos à parede do molde, ou seja, cristais que estão favoravelmente orientados. Os cristais que sobrevivem, orientados preferencialmente, continuarão o seu crescimento em direção ao centro do molde, o que vai persistir até que eles encontrem aqueles cristais originais do outro lado da parede do molde, que também estavam crescendo em direção ao centro do molde. Quando os cristais se encontram, forma-se, então, uma estrutura colunar dendrítica na liga fundida, em que a dimensão do comprimento dos cristais é muitas vezes maior que a dimensão lateral. Assim obtém-se uma orientação preferencial na liga fundida que vai propiciar propriedades magnéticas superiores em futuros processamentos.

Outras variações desse processo são as técnicas de solidificação com zona flutuante vertical (VFZ) e solidificação sob campo magnético visando, também, a obtenção de uma estrutura com cristais já parcialmente alinhados no processo de fundição da liga [14,19].

Shimoda et al. [20], em 1989, utilizando condições fixas de fundição nas ligas $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ e $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, mostraram que um crescimento colunar perpendicular à parede do molde de ferro ocorre em cada uma dessas ligas, porém os tamanhos médios dos grãos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mostraram-se bastante variáveis. A liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ solidificada com uma estrutura colunar mostrou grãos de diâmetro de 10 a 20 μm , grãos colunares curtos e perpendiculares à parede do molde com uma orientação pobre, enquanto que a liga $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ (mais rica em boro) solidificou-se com grãos de diâmetro de 30 a 50 μm , na forma de longos grãos colunares e perpendiculares à parede do molde, com uma boa

orientação preferencial. Conclui-se, portanto, que o boro vai propiciar lingotes com um tamanho de grão mais grosseiro, porém com uma melhor orientação preferencial. Ferro livre foi encontrado dentro das dendritas da liga mais pobre em boro, fato este que não se verificou para a liga mais rica em boro.

Em um outro trabalho, com diferentes condições de fundição, Shimoda et al. [21] relatou que o cobre tem um efeito de refino na microestrutura de ligas fundidas de Pr-Fe-B. Entretanto, nesse trabalho ele relatou tamanhos de grão na faixa de 17,3 a 19,9 μm para uma liga na composição de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$, concordando bastante com o tamanho de grão da liga $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ anteriormente estudada. Este fato leva a crer que, nesse caso, o maior teor em boro da liga contendo cobre foi um fator conflitante em seus estudos.

b) Processo de Solidificação Rápida ("Melt-Spinning")

Esse método consiste na fundição direta do lingote sobre um cilindro de cobre, resfriado a água, que gira a altas velocidades. Segundo Croat et al. [22], em 1984, a liga produzida apresenta uma estrutura próxima à amorfa e de fina granulação. O diagrama esquemático de um sistema de solidificação rápida é mostrado na fig. 15.

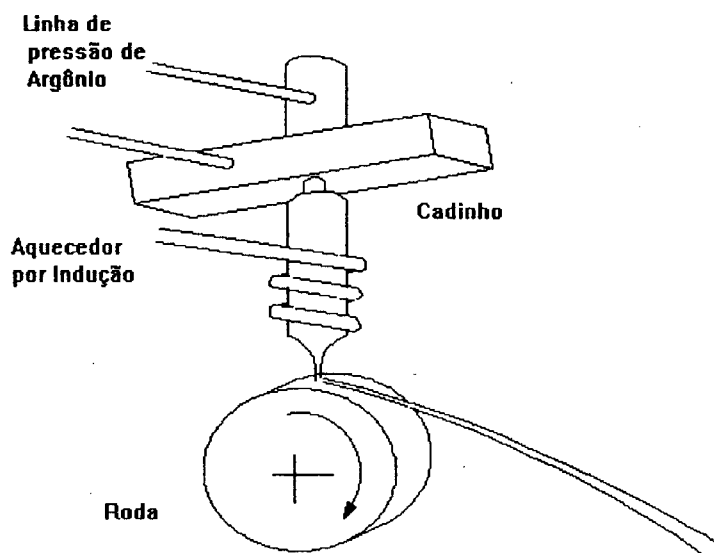


Figura 15 - Processo de produção de fitas por solidificação rápida "melt-spinning".

A liga é fundida e solidificada em uma atmosfera protetora de argônio, pela deposição do material na superfície girante de um cilindro de cobre. As velocidades de resfriamento são da ordem de 19 m/s e podem ser obtidas, pela variação da velocidade de rotação do cilindro de cobre. Fitas de cerca de 30 a 50 mm de espessura e aproximadamente 2 mm de largura, com coercividades de 14 kOe e produtos de energia máximos de 14 MGOe, podem ser obtidas com esse processo de solidificação rápida. Essas fitas são bastante quebradiças e magneticamente isotrópicas e podem ser moídas para um pó grosso com partículas de aproximadamente 200 µm de diâmetro médio, que pode ser manuseado em atmosfera e estocado em contenedores para futuros processamentos.

A partir da fita magnética obtida pode-se utilizar a metalurgia do pó convencional para a produção de materiais magneticamente duros. Uma outra alternativa é a produção de materiais magnéticos isotrópicos (não-alinhados) utilizando-se uma resina epoxi para a aglutinação do pó de partida; ou, ainda, pode-se efetuar uma prensagem a quente desse pó, sob argônio, em 700°C. Esses processos, desenvolvidos pela General Motors, são chamados MQI e MQII, respectivamente. Um outro passo que pode ser adicionado ao processo MQII para se obter densidades próximas de 100% da densidade teórica, e um melhor alinhamento na textura do material, é a utilização de um procedimento de dois estágios para a prensagem a quente. Quando um segundo passo de prensagem a quente é efetuado em uma matriz que permita uma deformação transversal à direção de prensagem, uma magnetização preferencial paralela a essa direção de prensagem é introduzida no material e produtos de energia da ordem de 40 MGOe podem ser atingidos. Esse processo é denominado de MQIII [23].

Um pequeno tamanho de grão inicial é importante para se compensar um crescimento prejudicial de grão durante a prensagem a quente devido aos altos tempos em altas temperaturas exigidos pelo processo e, portanto, na prensagem a quente de Nd-Fe-B é essencial partir-se de fitas de pequenos tamanhos de grão quando se visa atingir altas coercividades finais.

3.2.2. Materiais Magneticamente Duros Sinterizados (M/P)

a) Metalurgia do pó convencional

Esta técnica permite a orientação das partículas em campo magnético durante a etapa de compactação do pó, o que propicia a obtenção de excelentes propriedades

magnéticas em uma direção preferencial. No caso das ligas de Nd(Pr)-Fe-B, isto é bastante vantajoso, uma vez que estas ligas possuem uma fase magnética dura, $TR_2Fe_{14}B$, que apresenta estrutura tetragonal e forte anisotropia magneto-cristalina na direção do eixo C, podendo assim ser orientada na direção do campo aplicado.

A técnica de metalurgia do pó, aplicada aos materiais magnéticos duros, apresenta, além da indução da textura requerida (orientação preferencial das partículas) [24], a vantagem da obtenção do produto na sua forma final. Genericamente, a produção de materiais magneticamente duros envolve os seguintes passos: preparação da liga, pré-moagem, moagem, controle e ajuste da composição, alinhamento das partículas em campo magnético e compactação, sinterização e tratamentos térmicos, usinagem, recobrimento anti-corrosão e magnetização final, fig. 16.

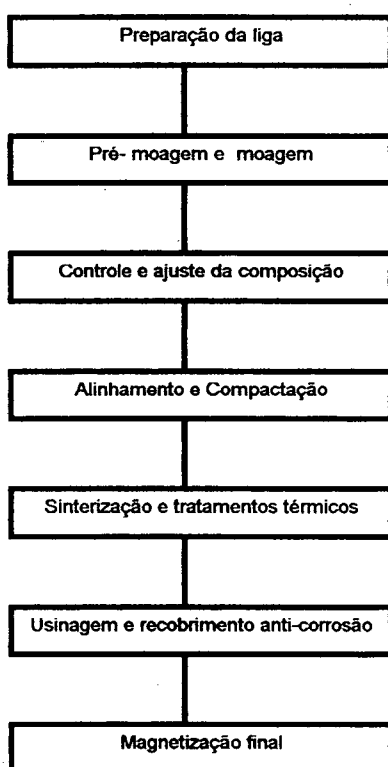


Figura 16 - Rotina básica da produção de materiais magneticamente duros via metalurgia do pó.

b) Tratamentos com Hidrogênio

Pode-se processar materiais magneticamente duros do tipo Nd(Pr)-Fe-B por dois processos alternativos, utilizando-se hidrogênio.

1) Decrepitação por Hidrogênio

Dentro da tecnologia dos materiais magneticamente duros, o gás hidrogênio vem sendo usado, há muitos anos, como atmosfera de sinterização para os ímãs permanentes do tipo Alnico. Com o surgimento dos materiais magneticamente duros contendo terras-raras, novas alternativas para a aplicação desse gás foram criadas nessa área. Uma importante aplicação deste gás, com respeito às ligas de Nd-Fe-B, foi divulgada em 1984 por Harris et al. [25]. Trata-se do processo de decrepitação em hidrogênio, ou processo HD, que pode ser empregado em substituição parcial à trituração convencional da liga no estado fundido diminuindo assim os altos custos de moagem originais. Esse processo consiste, basicamente, na transformação da liga fundida para a forma de pó pela exposição da mesma ao hidrogênio, sob uma pressão moderada, à temperatura ambiente, fig. 17.

O pó hidrogenado (fragilizado), o qual contém cerca de 0,4% em peso de hidrogênio, é moído, alinhado e compactado segundo a rotina básica da metalurgia do pó. A fragilização do material se dá pela formação de hidretos na microestrutura [25]. Já o aumento de volume, associado à formação desses nitretos, vai promover ainda um esboroamento da liga. O hidrogênio é removido, mais tarde, sob vácuo, no sistema de produção durante a sinterização. O processo HD reduz drasticamente os tempos de moagem, possibilita menores temperaturas de sinterização e a obtenção de pequeno tamanho de grão no produto final e portanto, maior coercividade e maior resistência mecânica.

Esse método é substitutivo parcial à trituração convencional; para um maior aprofundamento do presente método, vide [14,25].

2) Decrepitação, Desbalanceamento e Recombinação em Hidrogênio

Um desenvolvimento mais recente é o processo de decrepitação, desbalanceamento e recombinação em hidrogênio, HDDR [19], o qual permite a produção de um pó coercitivo diretamente da liga fundida. Esse processo envolve o aquecimento da liga, em hidrogênio, para a temperatura em que a fase principal se desbalanceia e, então, pela remoção do hidrogênio, tem-se a reconstituição da mesma por um processo de nucleação, fig. 18.

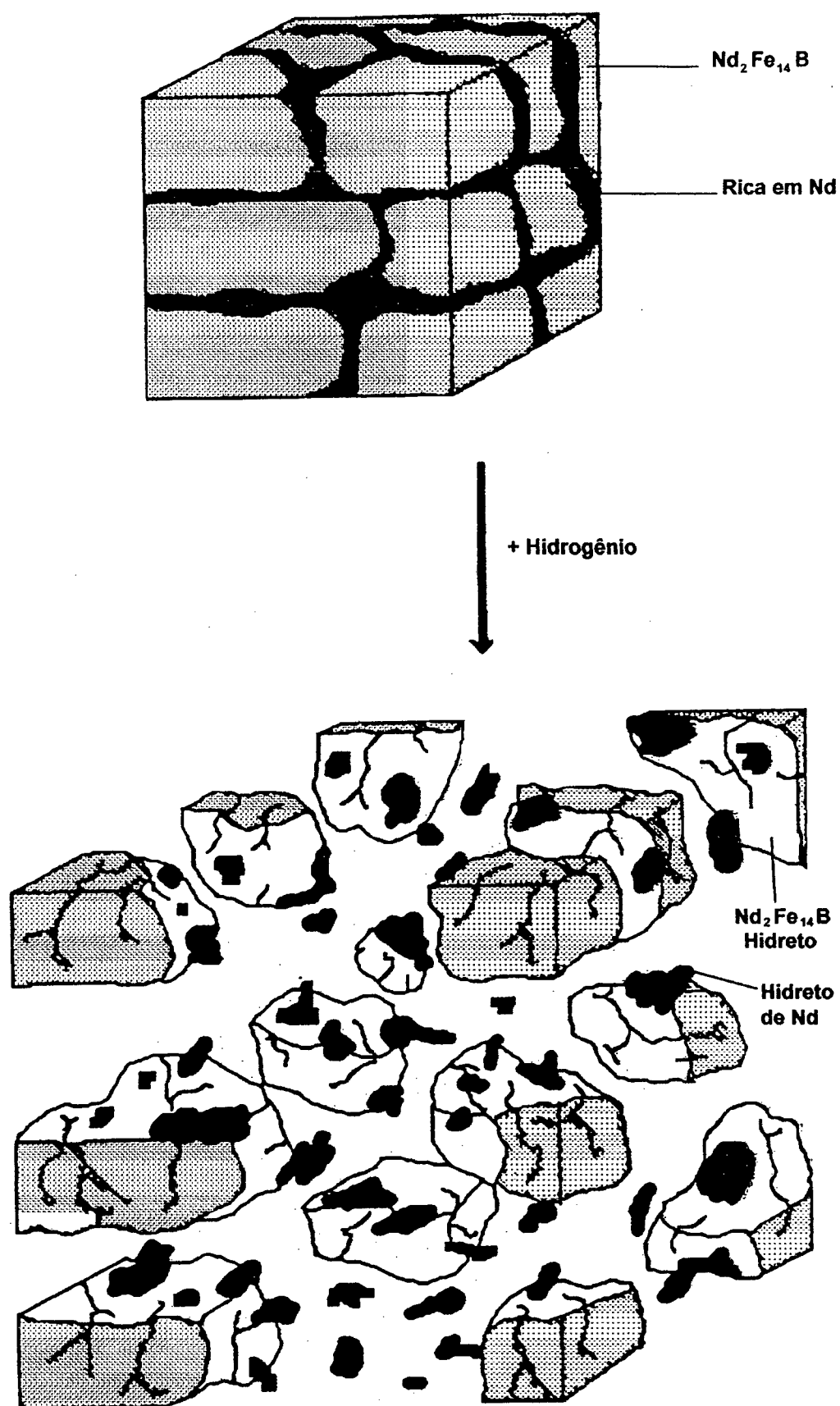


Figura 17 - Modelo da decrepitação do pó em hidrogênio, HD [26].

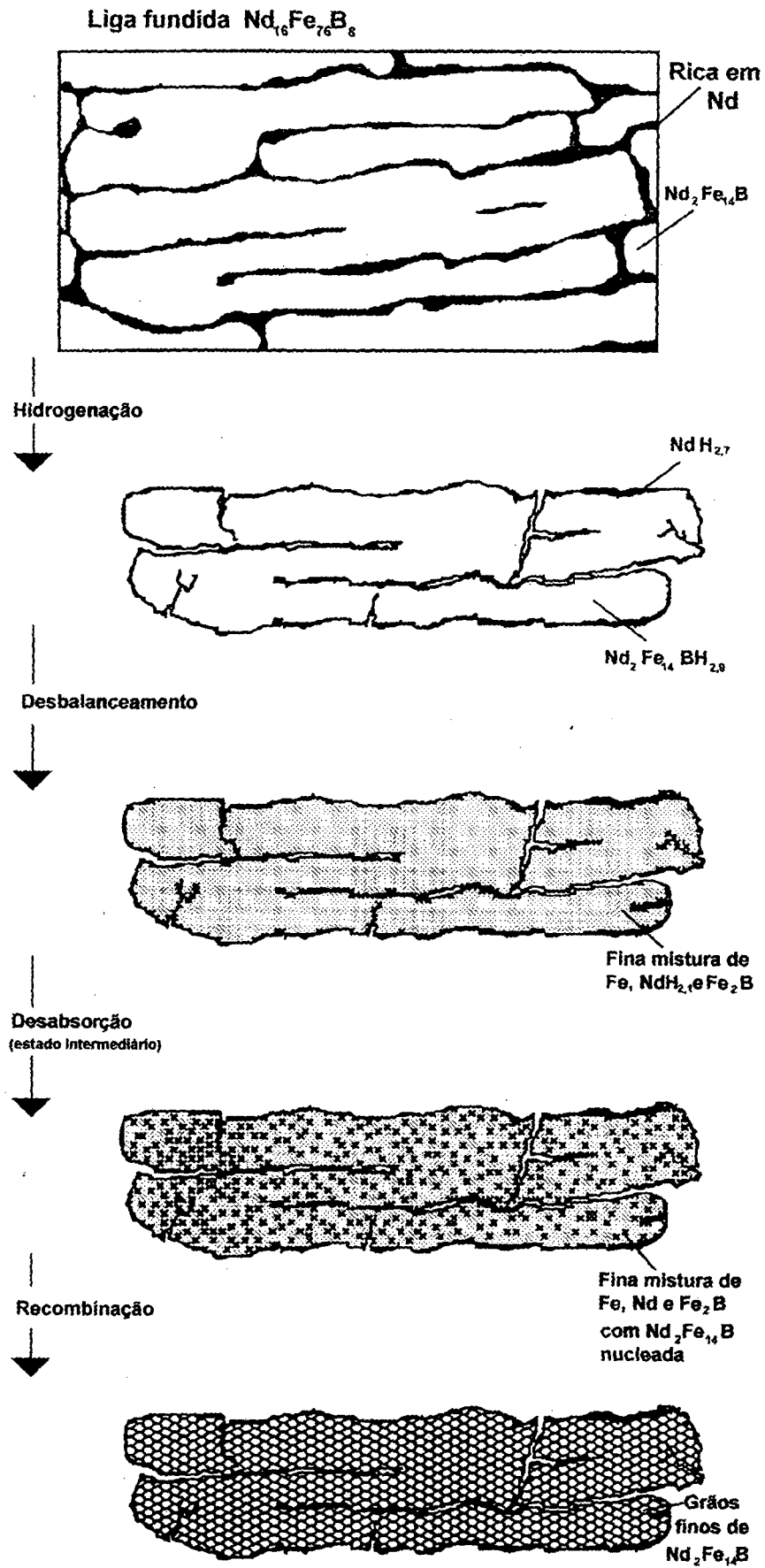


Figura 18 - Modelo do processo de decarburização, desbalanceamento e recombinação em hidrogênio, HDDR [19].

O lingote é aquecido a 750°C em hidrogênio, fazendo com que a liga fundida seja decrepitada na forma de pó e a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se desbalanceie nas fases de $\text{NdH}_{2,1}$, Fe_2B e Fe. O hidrogênio é então retirado da liga sob vácuo, causando a reconstituição da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ por nucleação. O processo forma partículas cristalizadas da ordem de 0,3 μm de tamanho e essas partículas podem, então, ser moldadas usando resina epoxi, estando o material magneticamente duro pronto para a magnetização sem novos tratamentos. Sobre este método um detalhado estudo foi mostrado por McGuinness [27].

Adições de certos elementos, como a zircônia, promovem a formação de pó mais anisotrópicos. Materiais magneticamente duros sinterizados e trabalhados a quente têm sido produzidos usando o processo HDDR como um passo adicional na preparação da liga antes do processamento final.

3.2.3. Forjamento Rotatório (“Rotary Forging”)

A utilização desse processo de forjamento a frio para a produção de materiais magneticamente duros, de Nd-Fe-B, foi divulgada por Ashraf e Rowlinson [28]. A matéria prima básica são as fitas produzidas por solidificação rápida e ligadas com vários tipos de ligantes e metais macios (MQI). Alguns autores denominam esse processo como um método de compactação a frio, ao invés de forjamento a frio.

A fita produzida por solidificação rápida é colocada na cavidade da matriz da máquina de forjamento rotatório, fig. 19, e o processamento é efetuado em temperatura ambiente sob a proteção de uma atmosfera de argônio. A operação de forjamento leva apenas alguns segundos e a própria máquina funciona como um trocador de calor, sendo que, não há evidências de significativo aquecimento do material durante a operação. Não se exclui, porém a possibilidade de um aquecimento localizado nas fitas da liga utilizada [28].

Já que as fitas são inicialmente isotrópicas, alguma textura pode ser obtida durante esse processo, isto é, espera-se ativar a orientação do material na direção axial do forjamento rotatório.

As densidades finais obtidas estão na ordem de 88 a 98% da teórica e são uma função da força aplicada e da velocidade de avanço da ferramenta girante de forjamento.

Ashraf e Rowlinson divulgaram produtos de energia máximos na ordem de 6 -19 MGOe para fitas de Nd-Fe-B produzidas por esse método.

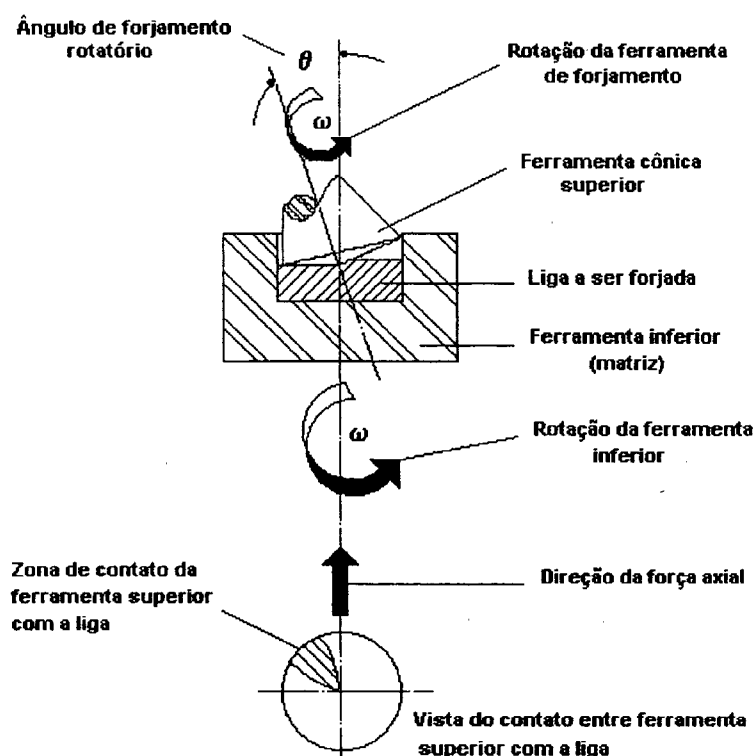


Figura 19 - Método de forjamento a frio de pós, utilizando-se forjamento rotatório.

3.2.4. Processos por Deformação a Quente

A metalurgia do pó convencional e o processo de solidificação rápida são processos bastante conhecidos, porém bastante sofisticados. Os processos envolvendo trabalho a quente tem a sua potencialidade de aplicação diretamente no fator econômico do processo de produção, ou seja, podem ser bem mais econômicos.

a) Compactação a Quente (“Hot Pressing”)

Bons resultados podem ser alcançados quando fitas de Nd-Fe-B obtidas pelo processo de solidificação rápida são compactadas a quente. O procedimento de compactação a quente pode ser dividido em duas partes [23]:

- 1) fragmentos da fita são carregados dentro de uma matriz de grafite ou outro material apropriado para trabalho em altas temperaturas. A matriz é pré-aquecida a aproximadamente 700°C em vácuo ou outra atmosfera protetora;

2) Após o material ter alcançado a temperatura desejada, uma pressão uniaxial é aplicada. De acordo com Lee [23], propriedades magnéticas otimizadas são obtidas para temperaturas na faixa de $725 \pm 25^\circ\text{C}$, pressões de $140 \pm 70 \text{ MPa}$ e tempos na ordem de 1 minuto.

Pode-se, ainda, partir diretamente da liga fundida e o alinhamento magnético e refinamento de grão, obtidos durante esse processo, devem-se então principalmente à recristalização dinâmica [21]. Esta recristalização torna-se possível devido as baixas taxas com que o material é deformado, $10^{-3} - 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. As baixas taxas de deformação utilizadas são a principal diferença do presente processo face aos demais de deformação a quente. Produtos de energia máximos na ordem de 9,9 MGOe, coecividades de 2,9 kOe e remanências de 9,9 kG foram relatadas por Shimoda para uma liga de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ utilizando esse processo de conformação.

b) Forjamento Uniaxial a Quente (“Upset Forging”)

Esse processo tem encontrado um grande interesse, devido a seu baixo custo. Segundo Harris [26], pode-se ter economias de até 50% dos custos de processamento original via metalurgia do pó, e economias bastante significativas com relação ao já estabilizado método HD [25]. Nesse método são utilizadas taxas de deformação na ordem de $1,0 \times 10^{-2}$ a $1,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Este método é parte principal do tema de estudo deste trabalho de pesquisa e, portanto, uma descrição mais detalhada será oferecida.

O forjamento uniaxial a quente de materiais magnéticos possui a grande vantagem de não envolver o estágio de trabalho com o material na forma de pó. Como se têm alcançado razoáveis propriedades magnéticas e boa reprodutibilidade com este novo método, tomou-se possível uma significativa economia na produção de materiais magneticamente duros, a partir de terras-raras, em relação ao já estabilizado método HD. No processo de forjamento uniaxial a quente, somente um passo de deformação após o lingote ser fundido e dois simples tratamentos térmicos são necessários para a obtenção de um bom produto final, o que se diferencia dos complicados passos da metalurgia do pó.

Os primeiros trabalhos no forjamento uniaxial a quente de materiais magnéticos foram publicados, em 1988, por Shimoda et al. [29], da Seiko, no Japão. Shimoda divulgou trabalhos no forjamento uniaxial a quente da liga de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$, em 1000°C , e produtos de energia na ordem de 36,2 MGOe, coercividades de 10 kOe e remanências de 12,5 kG.

Kwon et al. [30] sugeriram um modelo para explicar o alinhamento magnético obtido durante o forjamento uniaxial a quente. A fig. 20 é um modelo esquemático do princípio de trabalho a quente das ligas fundidas de terras-raras para produzir uma orientação preferencial do eixo de fácil magnetização, eixo C, durante a prensagem na direção de forjamento e refino de grão.

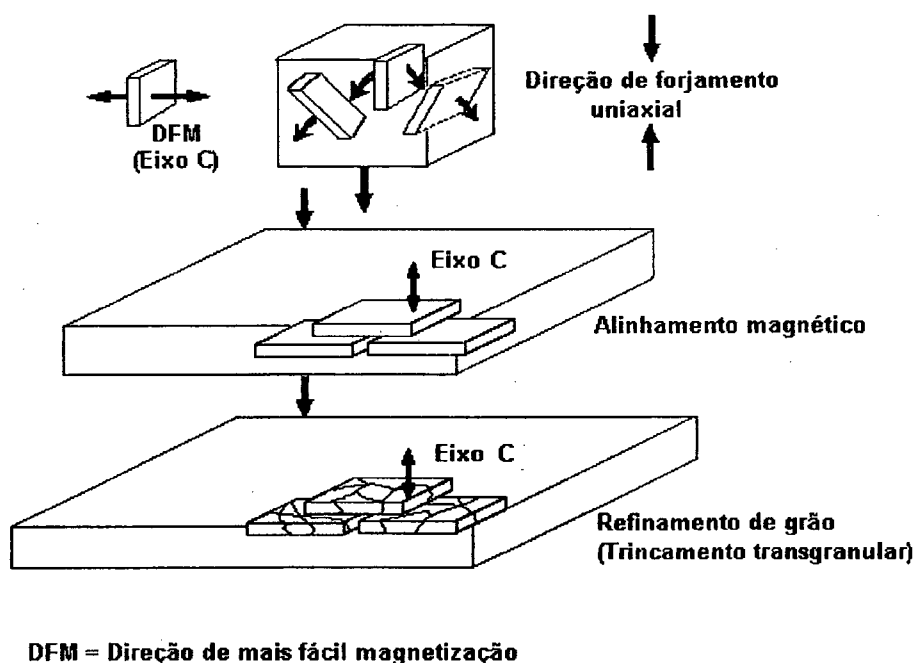


Figura 20 - Diagrama esquemático mostrando o modelo de alinhamento magnético e refinamento de grão em materiais magneticamente duros forjados uniaxialmente a quente [30].

Kwon e seus colaboradores propuseram que o alinhamento obtido durante o processo pode ser explicado pelo deslizamento dos grãos da matriz de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ uns sobre os outros. Pode-se dizer que os grãos da liga, que apresentam uma forma alongada e chata, possuem o eixo de fácil magnetização, eixo C, favoravelmente orientado. O eixo C está orientado perpendicularmente à superfície plana dos grãos e quando os mesmos são comprimidos, em altas temperaturas durante o forjamento, eles orientam-se de tal forma que a dimensão do comprimento desses grãos torna-se perpendicular à direção de forjamento. Pode-se dizer, então, que o alinhamento pode se dar pelo processo de deslizamento dos contornos de grão, ou seja, entre os grãos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ da liga na presença de uma fase líquida rica em praseodímio, que surge na temperatura de

forjamento. Essa fase líquida vai facilitar esse processo de escorregamento, principalmente durante o forjamento em matriz aberta.

Ainda durante o forjamento, os grãos da liga são bastante deformados e origina-se um trincamento transgranular dos grãos da matriz. Parece, portanto, que um refinamento de grão é promovido durante o forjamento por meio desse trincamento transgranular dos grãos. O enchimento posterior dessas trincas pela fase líquida rica em praseodímio, que é forçada pela pressão do forjamento, tenderá a separar os grãos já trincados, acelerando o processo de refino.

O ferro livre, presente dentro dos grãos da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ na liga fundida, que é inerente ao processo de fundição e prejudicial às propriedades magnéticas, é removido durante o forjamento uniaxial à quente em altas temperaturas ($\approx 900^\circ\text{C}$). Essa remoção do ferro livre é atribuída a uma reação peritética sólido-líquido, entre o ferro livre e a fase rica em praseodímio, e é proporcionada pelo trincamento dos grãos da matriz durante o processo de forjamento.

Por outro lado, Luo et al. [31] sugerem que o alinhamento magnético durante o trabalho a quente de uma liga de Nd-Fe-B, pode se dar pelo deslizamento dos cristais dos grãos da matriz, preferencialmente, ao longo do plano basal. Entretanto, segundo Kwon [30], no forjamento a quente esse tipo de recristalização dinâmica, como no método de compactação a quente, pode não permitir essa reorientação, já que o presente processo é completado em poucos minutos (5 min), e existem evidências microestruturais da reorientação mecânica dos grãos, pelo processo de deslizamento, durante o processo.

Shimoda [21], Kwon [32] e seus colaboradores mostraram em seus estudos, para materiais magneticamente duros "in situ", que um posterior tratamento térmico em dois passos, 1000°C e aproximadamente 500°C , se mostra bastante benéfico para as propriedades magnéticas do material trabalhado a quente. O tratamento a alta temperatura vai melhorar a coercividade intrínseca, pelo melhor rearranjo dos grãos magnéticos duros, e a remanência, pela uniformização do tamanho de grão gerado pelo mecanismo de coalescência. A eliminação do ferro livre ainda existente também vai melhorar as propriedades magnéticas durante esse tratamento térmico em altas temperaturas. O tratamento em baixa temperatura, acima da formação de um eutético em contorno de grão, pode melhorar, por sua vez, a coercividade em cerca de 3 kOe [30]. Essa melhoria da coercividade está relacionada ao isolamento dos grãos da fase magnética, pela melhor distribuição da fase líquida durante esse tratamento térmico.

O cobre adicionado nas ligas para processos por deformação a quente possui, basicamente, três funções:

- Proporcionar um refino de grão durante a solidificação da liga;
- Aumentar a trabalhabilidade da liga que originalmente é bastante frágil; e

- Promover a formação de um eutético, fase rica no elemento terra-rara, em baixas temperaturas, fato este de grande importância para o mecanismo de alinhamento por deslizamento dos grãos, uns sobre os outros.

Outros elementos, tais como Ag, Au e Pd [20,33] podem ser adicionados com a mesma finalidade, porém os melhores resultados foram obtidos com o Cu.

Kwon [30] relatou 12 kOe de coercividade e remanência de 10,5 kG para uma liga de $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{74}\text{B}_4\text{Cu}_2$ forjada uniaxialmente a quente. Zhongmin et al. [34] divulgaram resultados de 11 kOe de coercividade, remanências de 9,9 kG e produto de energia máximo na ordem de 24 MGOe para uma liga de $\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{74,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$, também forjada uniaxialmente a quente.

c) Laminação a Quente (“Hot-Rolling”)

Excelentes resultados podem ser obtidos com essa variante do processo de deformação a quente. A principal diferença desse processo, comparado ao de forjamento uniaxial a quente, são as mais altas taxas de deformação utilizadas nesse processo, $1-10 \text{ s}^{-1}$, em multi-passes.

Shimoda et al. [33] e Ohki et al. [35], trabalhando com uma liga de mesma natureza, porém com diferentes composições químicas, mostraram que o alinhamento magnético que é induzido durante o processo de laminação a quente está bastante relacionado com a microestrutura da liga fundida e com a direção de aplicação da deformação, tal como no processo anterior.

Shimoda, Ohki e seus colaboradores afirmam em seus trabalhos que a redução da espessura, durante a laminação, deve ser perpendicular à direção de crescimento das dendritas da liga fundida, isto para que o eixo de fácil magnetização, eixo C, esteja orientado na direção da redução da espessura durante a laminação. Ainda, como para os materiais magnéticos forjados uniaxialmente a quente, um posterior tratamento térmico em dois estágios, 1000°C e aproximadamente 500°C , mostrou-se benéfico para a melhoria das propriedades magnéticas obtidas após a laminação a quente.

Em resumo, segundo Shimoda e colaboradores [36], esse método é bastante adequado para a produção em massa, devido, principalmente, à possibilidade da utilização de altas velocidades de deformação. Shimoda publicou resultados de 25-29 MGOe para $(\text{BH})_{\text{max}}$ e coercividades intrínsecas de 15-20 kOe, para uma liga na composição $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ laminada a quente em multi-passes. Ohki e seus colaboradores

publicaram 30 MGOe de produto de energia máximo e coercividades intrínsecas de 11 kOe para uma liga na composição $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{78,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ processada pelo presente método.

d) Extrusão a Quente

Os primeiros resultados com esse método, nas ligas de Nd-Fe-B, foram obtidos em 1986, em varetas extrudadas de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ com uma orientação radial do eixo C durante a extrusão em alta temperatura. Porém, em temperatura ambiente as propriedades magnéticas obtidas se mostraram instáveis, e este fato foi atribuído a um processo de envelhecimento microestrutural no material. Posteriormente resultados semelhantes, mas sem essa instabilidade, foram descritos por Colt Crucible nos E.U.A. e por CNRS em Grenoble/França [37]. O grupo de Grenoble, em 1988, processou barras de seção quadrada em que, após fundir-se o lingote em moldes de ferro, foi efetuada uma extrusão do material fundido a 800°C . A barra extrudada exibiu um alto grau de orientação preferencial com o eixo C direcionado na direção de extrusão. Barras de grandes comprimentos podem ser produzidas por esse método com um $(\text{BH})_{\text{max}}$ na ordem de 18 a 20 MGOe. A extrusão deve ser efetuada em uma temperatura em que haja a coexistência de uma mistura de material sólido e líquido da liga. O mecanismo que governa a orientação preferencial ainda está sendo investigado e estudos microestruturais mostraram uma grande variação do tamanho de grão no material extrudado.

3.2.5. Materiais Magneticamente Duros Ligados por Resina ou Metal Macio [1,4-5,7]

Materiais magneticamente duros em geometrias complexas podem ser produzidos com essa técnica. Eles são processados a partir da mistura de um pó coercivo com resina ligante epoxi ou metal macio, como alumínio ou zinco. Os mesmos tendem a ter um baixo magnetismo, baixa resistência mecânica e limitada estabilidade com o aumento da temperatura. A grande vantagem reside no fato de que eles podem ser produzidos em formas complexas, evitando a usinagem e calibração, e ainda possuem boa resistência à corrosão. O método é bastante simples e significativamente mais barato que o processo de sinterização.

3.2.6. Proteção contra a Corrosão

A família dos materiais magneticamente duros de TR-Fe-B possuem comumente uma excessiva reatividade, particularmente nas regiões ricas de elemento terra-rara na microestrutura do ímã permanente, onde óxidos e hidróxidos são os produtos comuns da corrosão.

A reação de corrosão tem sido atribuída à diferença de potencial entre os grãos de $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (cátodo) e regiões ricas de elemento terra-rara nos contornos de grão (ânodo). Essa corrosão ocorre principalmente em atmosferas úmidas.

Atualmente então sendo desenvolvidos vários tratamentos de deposição e passivação para a proteção da superfície do material magneticamente duro. Um fino recobrimento obtido com um banho níquel tem sido utilizado, com sucesso, para reduzir a corrosão da superfície [38].

3.3. Aplicações [1,5,7,16]

A aplicação desses novos materiais, utilizando-se da alta força magnética por eles produzida, em uma série de trabalhos em que seu desempenho é de vital importância, vem sendo amplamente pesquisada. As aplicações visam o desenvolvimento de novos tipos de máquinas rotatórias e instrumentos estáticos, as quais utilizam o forte campo magnético e a alta energia dos materiais magneticamente duros à base de terras-raras. Ainda, o alto produto de energia tem permitido um substancial requinte no projeto de motores, atuadores e instrumentos de levitação.

3.3.1. Técnicas de Projeto

Para o desenvolvimento de novos instrumentos deve-se levar em conta as propriedades magnéticas, elétricas e térmicas restritas ao projeto. Uma cuidadosa atenção ao projeto ajuda, também, a minimizar a susceptibilidade à corrosão dos materiais magneticamente duros, bem como permite compensações para as restrições de temperatura de trabalho aplicadas aos ímãs permanentes baseados em terras-raras como, por exemplo, em motores de operação pesada.

Esses materiais magneticamente duros permitem o desenvolvimento de novos motores industriais, servomotores, micromotores, atuadores lineares e rotatórios e instrumentos estáticos, tais como cilindros magnéticos e outros instrumentos, incluindo sensores.

3.3.2. Técnicas de Engenharia

A magnetização superior dos materiais magneticamente duros de alto desempenho fazem dos mesmos uma opção atrativa para as grandes máquinas elétricas. Podem aparecer alguns problemas na montagem, devidos às pequenas partes magnéticas ou até mesmo a problemas na colocação de grandes componentes magnetizados, ou seja, o risco de um dano total durante a montagem é bastante grande. A solução para esses problemas é adotar uma montagem e procedimento de fixação corretos dos componentes durante a montagem e, onde praticável, a magnetização dos componentes magnéticos deve ser efetuada somente após a montagem da máquina ser completada.

A magnetização após a montagem pode ainda apresentar alguns problemas em pequenos motores de modelo complexo, isto devido ao grande campo necessário para magnetizar o material magnético permanente à base de terra-rara. Porém, motores de corrente contínua miniaturizados e motores de passo têm sido construídos fazendo uso das boas qualidades dos novos materiais magneticamente duros. Grande ênfase agora é dada aos aspectos térmicos de projeto, em vista da relativamente baixa temperatura de Curie desses materiais magneticamente duros. Assim, uma detalhada previsão no projeto deve ser efetuada visando uma melhor dissipação do calor.

3.3.3. Pequenas Máquinas

As indústrias de computadores e de equipamentos espaciais, têm encorajado o desenvolvimento de pequenas máquinas, as quais oferecem baixo consumo de potência, alta eficiência e baixo custo para o uso em impressoras, instrumentos de estocagem de dados e atuadores sensíveis. Esses instrumentos requerem um rotor de baixa inércia, motor de pequena massa e pequeno volume e ainda, para muitas aplicações, devem ter também baixo ruído. O compacto, mas poderoso ímã permanente de alto desempenho, oferece a solução para esses problemas. O resultado é um rotor de baixa inércia e alta

densidade de fluxo no espaço de ar, resultando em um instrumento silencioso com alto torque.

3.3.4. Máquinas Industriais

O desempenho dos materiais magneticamente duros em máquinas pesadas é agora conhecido em motores protótipo com um fornecimento instantâneo de energia de 300 kW.

Motores de corrente contínua de escavadeiras eletronicamente comutadas estão para ser o mais importante crescimento na tecnologia eletromagnética na indústria européia, porém motores de passo e geradores com materiais magneticamente duros já estão sendo produzidos. A baixa temperatura de Curie associada com as ligas de Nd-Fe-B continua sendo o fator de inibição para algumas aplicações pesadas, porém os constantes desenvolvimentos, tais como, os Nitromag serão a opção do futuro para esses setores.

3.3.5. Instrumentos Estáticos

O alto produto de energia dos materiais magneticamente duros à base de terras-raras tem agora uma série de novas aplicações, e grande avanço já existe nos equipamentos na área de aplicações estáticas. Exemplos comuns são os instrumentos de tapagem e vedação para materiais ferrosos, auto-falantes e fones de ouvido. Equipamentos para diagnósticos médicos usando imagem de ressonância magnética também já encontram uma grande aplicação no mercado.

CAPÍTULO QUATRO

CONSIDERAÇÕES SOBRE A LIGA DE Pr-Fe-B

O praseodímio (Pr) e neodímio (Nd) são bastante similares no estado elementar, estão bastante próximos na tabela periódica, e comportam-se similarmente nos compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Entretanto, no $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a reorientação dos spins ocorre em temperaturas na ordem de -123°C , enquanto que o $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ não exhibe reorientação dos spins até $-268,8^\circ\text{C}$ e possui um campo anisotrópico (H_a) maior, quando comparado ao composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [32]. O campo anisotrópico apresentado pelo composto de praseodímio em 27°C é de 87 kOe e para o neodímio o campo é de 67 kOe, ou seja, o $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ apresenta uma maior anisotropia magneto-cristalina e assim possibilita a obtenção de coercividades intrínsecas mais elevadas. Ainda, em baixas temperaturas o $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ apresenta uma maior estabilidade, o que é importante para aplicações em baixas temperaturas. Recentemente foi divulgado que quando se emprega um correto tratamento térmico, as ligas de Pr-Fe-B exibem apreciáveis propriedades magnéticas, até mesmo no estado fundido, fato este que não se verifica, na mesma proporção, para as ligas de Nd-Fe-B.

4.1. Estrutura Cristalina do Composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

A estrutura cristalina do composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é mostrada esquematicamente na fig. 21. A estrutura desse composto é a mesma do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e os átomos de praseodímio ocupam as mesmas posições que os átomos de neodímio na bem conhecida estrutura tetragonal. A estrutura tetragonal tem uma alta anisotropia magneto-cristalina e apresenta o seu eixo de fácil magnetização paralelo ao eixo C.

A estrutura do composto em estudo pertence ao grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mmn}$ e os parâmetros de rede são: $a = 0,8808\text{nm}$ e $c = 1,2244\text{nm}$, em que se tem 8 átomos de Pr, 56 átomos de Fe e 4 átomos de B. A densidade calculada é de $7,513\text{ g/cm}^3$ e a observada na prática é de $7,51\text{ g/cm}^3$ [14,17].

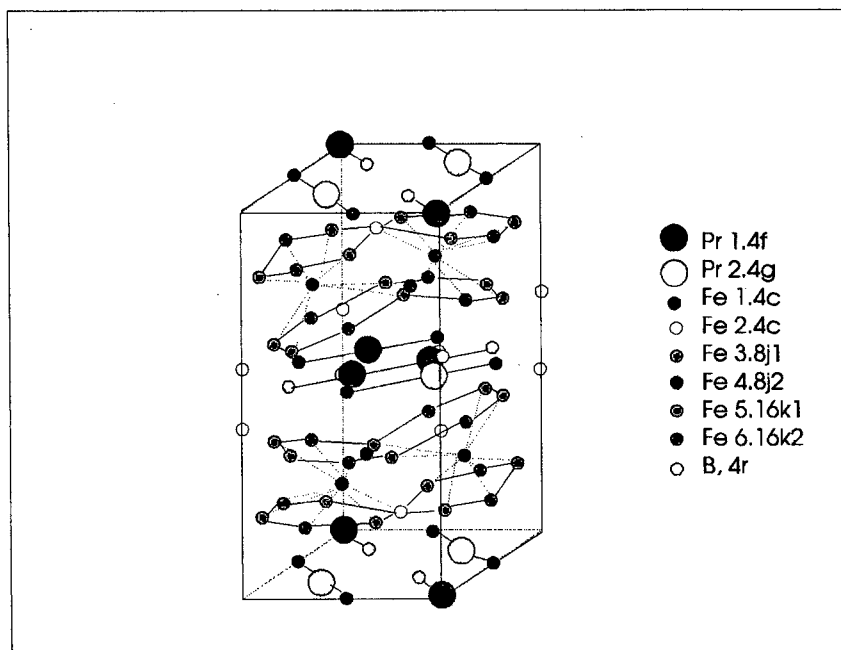


Figura 21 - Estrutura cristalina do composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

4.2. Orientação Cristalográfica dos Compostos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

A orientação cristalográfica preferencial dos materiais magneticamente duros de Nd-Fe-B foi investigada, em 1988, por Zhou e colaboradores [39], usando difração de raios-X. Eles mostraram que materiais magneticamente duros isotrópicos exibem um grande número de linhas de difração, enquanto que uma amostra bem alinhada (anisotrópica) mostrou somente três picos principais. Essas linhas foram identificadas para a liga Pr-Fe-B como sendo pertencentes aos planos (004), (105) e (006). Os planos (004) e (006) são perpendiculares à direção de fácil magnetização [001] na estrutura cristalina tetragonal da fase de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e o plano (105) está inclinado de 15° em relação ao plano (001). No plano (006) tem-se a reflexão mais forte.

Modelos de difração de raios-X, propostos por Shimoda em 1989 [20-21], de amostras forjadas uniaxialmente a quente na composição $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_4\text{Cu}_{1,5}$ mostraram resultados similares.

4.3. Anisotropia Magneto-Cristalina do Composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

O praseodímio pode ser substituído por outras terras-raras, (Tb, Dy, Ho e Nd), o que implicará em alterações na temperatura de Curie (T_c), na magnetização de saturação (M_s) e no campo de anisotropia (H_a) [40].

Sagawa e colaboradores [40] mediram, em 1986, o campo anisotrópico (H_a) dos monocristais de $TR_2Fe_{14}B$, fig. 22.

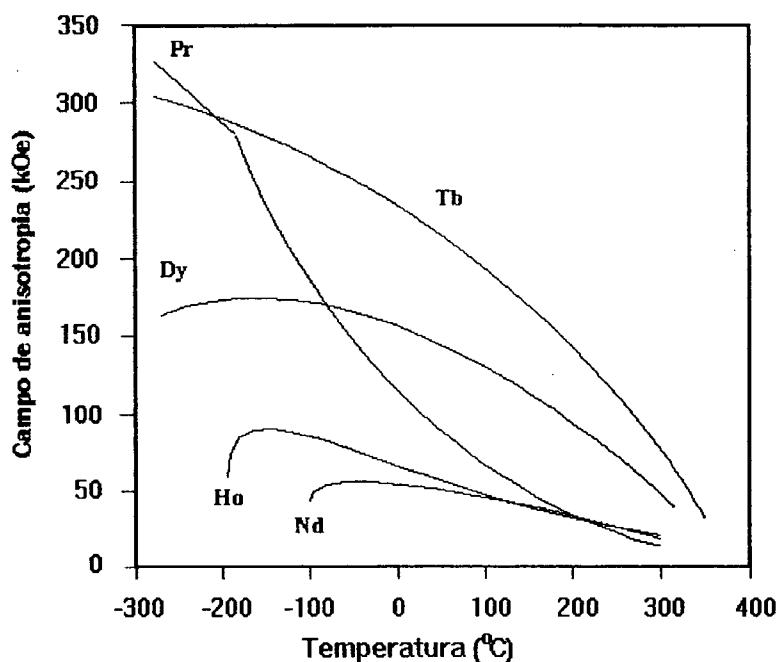


Figura 22 - Inter-relacionamento entre a temperatura e o campo de anisotropia (H_a) dos compostos $TR_2Fe_{14}B$, onde: $TR = Pr, Tb, Dy, Ho$ e Nd .

O $Pr_2Fe_{14}B$ mostra o maior campo de anisotropia (H_a) em menores temperaturas, seguido pelo $Tb_2Fe_{14}B$ e $Dy_2Fe_{14}B$, entretanto, o campo de anisotropia do $Pr_2Fe_{14}B$ decresce rapidamente quando a temperatura aumenta. Por outro lado, o campo H_a do $Tb_2Fe_{14}B$ revela-se o mais elevado até altas temperaturas. Já à temperatura ambiente, o campo de anisotropia do $Pr_2Fe_{14}B$ ainda se apresenta mais elevado do que o do composto $Nd_2Fe_{14}B$ convergindo para valores semelhantes e igualando-se ao do composto $Ho_2Fe_{14}B$ em altas temperaturas.

4.4. Coercividade do Composto $Pr_2Fe_{14}B$

Os estudos nas ligas de $Pr-Fe-B$ e $Nd-Fe-B$ têm gerado um grande interesse na atualidade. O principal propósito é o entendimento do comportamento da coercividade para que se torne possível prever um método de se melhorar as propriedades magnéticas finais obtidas. Basicamente duas razões levaram ao estudo da liga de $Pr-Fe-B$:

- A reorientação dos spins ocorre em baixas temperaturas, nas ligas de Nd-Fe-B, o que limita o espectro para estudo com relação à variação da temperatura.

- O campo de anisotropia (H_a) é igual a $2K_1/M_s$ na liga de Pr-Fe-B (K_1 = constante anisotrópica) e para a liga de Nd-Fe-B uma segunda constante anisotrópica (K_2) deve ser considerada.

Segundo Sagawa e Hirisawa [41], a maneira com que K_2 , no caso do estudo da liga de Nd-Fe-B, foi tratada teoricamente, pode gerar grandes controvérsias. Durst e Kronmuller [42], em 1987, e Sagawa e Hirisawa [41], em 1988, mostraram que a coercividade em materiais magnéticos à base de TR-Fe-B é governada pela nucleação de domínios reversos; em 1986, Hirosawa et al. [43], também com base no exposto acima, propuseram uma relação teórica para inferências quanto à força coercitiva gerada pelo material magnético. Para melhores informações sobre este tópico um detalhado estudo foi abordado por Faria [14].

4.5. Efeito do Teor de Boro

Paik et al.[44], em 1989, investigaram a variação das propriedades magnéticas dos materiais magneticamente duros sinterizados de Pr-Fe-B com o teor de boro utilizado. A fig.23 mostra a influência do teor de boro em uma liga de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$.

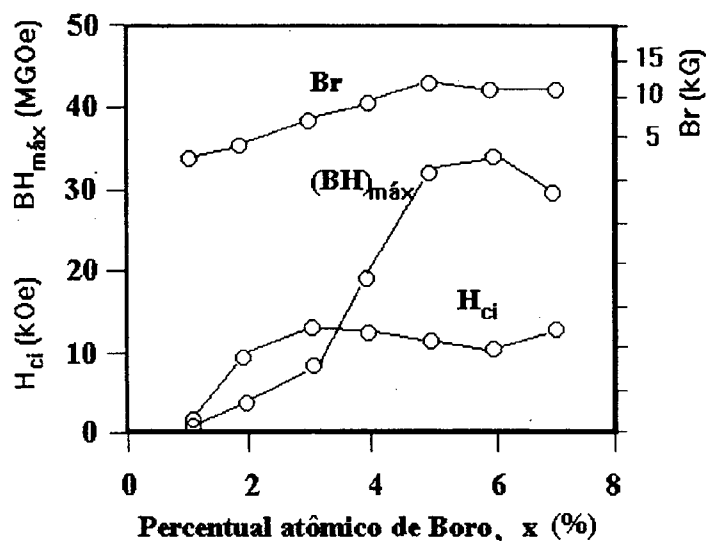
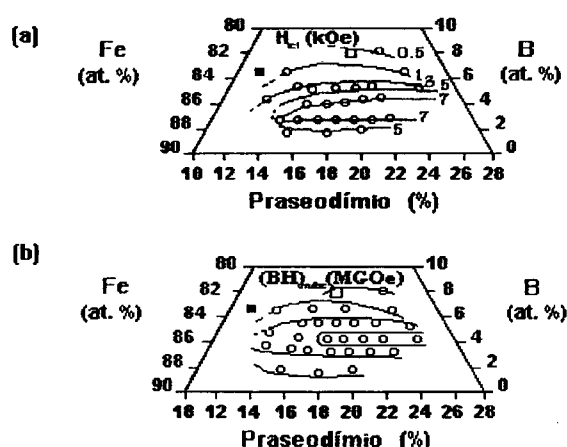


Figura 23 - Variação das propriedades magnéticas de materiais magneticamente duros sinterizados de Pr-Fe-B com o percentual de boro.

As propriedades magnéticas foram medidas após a sinterização, em 1040°C, por 4 horas. A amostra com 1% at. de boro indicou a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ (temperatura de Curie de 15°C) como fase principal e pequena quantidade de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Com o aumento do teor de boro, a fração volumétrica da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ diminuiu, e a da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aumentou, tornando-se a fase principal. Por outro lado, nas amostras com 6% at. de boro, somente a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi observada. Paik sugeriu em seu trabalho que a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ retarda o crescimento de grão da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e observou, ainda, que o aumento do teor de boro resultou em um aumento do tamanho de grão do material magneticamente duro sinterizado.

4.6. Liga Fundida de Pr-Fe-B como Material Magneticamente Duro “in situ”

Em 1988 Shimoda et al. [29] anunciaram um novo desenvolvimento no campo de materiais magnéticos fundidos baseados na liga de Pr-Fe-B. Eles mostraram que após um tratamento térmico, algumas dessas ligas fundidas apresentavam boas propriedades magnéticas duras. Shimoda e seus colaboradores mostraram a variação da coercividade intrínseca e do produto de energia máximo de ligas fundidas à base de Pr-Fe-B, com a composição química, após um tratamento térmico em 1000°C por 1 dia. A fig. 24 mostra os resultados obtidos após esse tratamento térmico.



O quadrado preto representa a composição estequiométrica da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e o quadrado branco a composição de $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

Figura 24 - Dependência de H_{ci} (a) e $(BH)_{\max}$ (b) com a composição da liga fundida de Pr-Fe-B, após o tratamento térmico [21].

Examinando as composições das ligas fundidas eles detectaram um endurecimento magnético, melhoria das propriedades magnéticas, na região rica em praseodímio, bem como na faixa pobre em boro. A maior coercividade foi obtida quando o percentual de boro foi mantido menor que a composição estequiométrica de formação da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Quando se plotou a dependência entre o percentual de boro, H_{ci} e $(BH)_{\text{máx}}$ observou-se que ambas as propriedades alcançam seus picos quando a concentração de boro está em 4% at., conforme fig. 25.

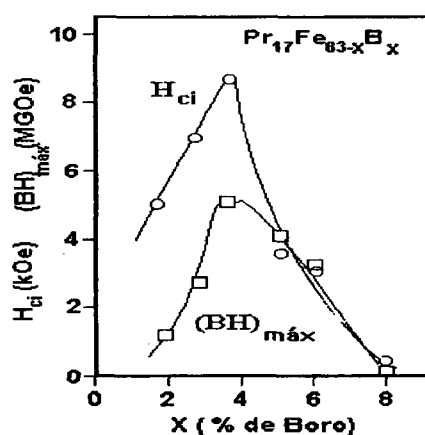


Figura 25 - Dependência das propriedades magnéticas de materiais magneticamente duros na composição $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{83-y}\text{B}_y$ com o teor de boro [21].

As propriedades magnéticas foram plotadas, também, contra o teor de praseodímio e a fig. 26 mostra que a coercividade intrínseca e o produto de energia máximo aumentam quando o teor de Pr é aumentado.

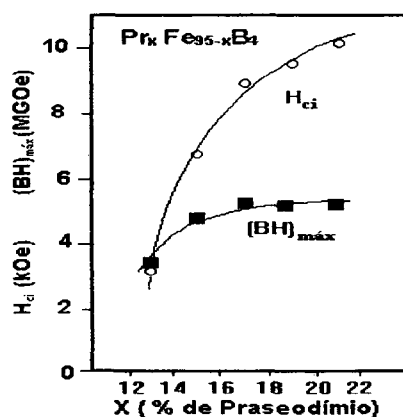


Figura 26 - Dependência das propriedades magnéticas de materiais magneticamente duros na composição $\text{Pr}_x\text{Fe}_{95-x}\text{B}_4$ com o teor de praseodímio [21].

Shimoda e seus colaboradores mostraram que o teor de boro, na composição otimizada, para os materiais magneticamente duros “in situ” de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ é menor do que a composição ótima relatada, em 1984, por Sagawa et al. [45] para esses materiais magnéticos sinterizados ($\text{TR}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$) e Shimoda mostrou, ainda, que o teor do elemento terra-rara também deve ser mais elevado.

A variação da coercividade intrínseca com o tempo de tratamento térmico em várias temperaturas para uma liga de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ também foi investigada por Shimoda [21], fig.27.

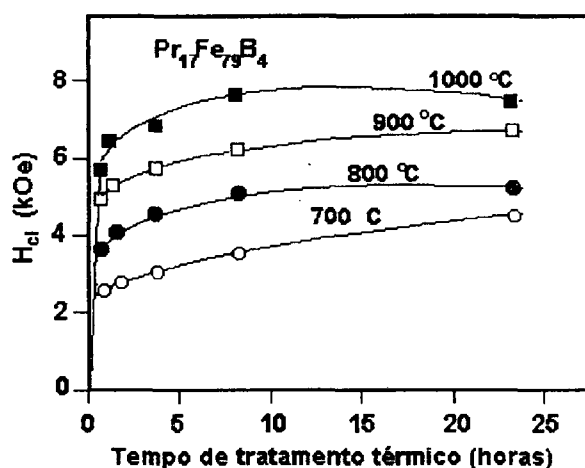


Figura 27 - Variação da coercividade intrínseca de materiais magneticamente duros na composição $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ com o tempo de tratamento térmico [21].

A melhoria da coercividade intrínseca, H_{ci} , com o tempo de tratamento térmico é bastante similar para todas as temperaturas utilizadas. O H_{ci} aumenta rapidamente até 1 hora, diminuindo exponencialmente a taxa de melhoria de 1 até 10 horas, e então atinge a saturação para tempos maiores do que 10 horas. O maior valor de H_{ci} encontrado foi de 9,6 kOe, e este valor foi obtido com a composição $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$ após um tratamento térmico em 1000°C por 24 horas. A remanência e produto de energia máximo desses materiais magneticamente duros foram de 5,8 kG e 6,2 MGOe, respectivamente.

A forma da curva de magnetização inicial indica um controle da coercividade pelo mecanismo de nucleação, tal como Sagawa e Hirosawa [40] tinham proposto. As melhores propriedades magnéticas para esses materiais magneticamente duros “in situ” foram obtidas quando se mediu as propriedades perpendicularmente à direção de crescimento

dos cristais, isto é, paralelamente as paredes do molde de fundição da liga. Já a direção de fácil magnetização foi relatada por estar perpendicular à direção de crescimento dos grãos, tal como visto na seção 4.2.1.a.

Uma revisão bastante detalhada é dada por Faria [14], sobre as características das ligas à base de praseodímio e a utilização das mesmas para a produção de materiais magneticamente duros “in situ” e sinterizados utilizando-se do método HD.

CAPÍTULO CINCO

ADIÇÃO DE COBRE À LIGA DE Pr-Fe-B

A liga de Pr-Fe-B contendo cobre é largamente utilizada na produção por forjamento uniaxial a quente, devido ao baixo ponto de fusão da fase rica no elemento terra-rara presente em contorno de grão proporcionado pelo cobre.

Microanálises por EDS (espectrômetro de energia dispersiva) em materiais magneticamente duros sinterizados [8], na composição $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$, detectaram percentuais de cobre inferiores a 1% at. nos grãos da matriz dura ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), ou seja, o cobre contido na liga segrega preferencialmente nas regiões intergranulares para formar novas fases. Essas novas fases intergranulares, contendo cobre, influenciam positivamente a coercividade, pois isolam os grãos magneticamente duros (matriz) e diminuem o ângulo diedral, o que vai favorecer a penetração da fase líquida nos contornos de grão. O aumento da coercividade está, portanto, correlacionada com o aumento da molhabilidade da fase líquida e o melhor isolamento dos grãos magnéticos. Assim, quando a desmagnetização é iniciada em um grão, ela pode ser bloqueada nos contornos de grão.

O cobre não causa nenhuma modificação significativa nas propriedades intrínsecas, isto é, sobre T_c , M_s , H_a da fase matriz e ainda, quando adicionado à liga de Pr-Fe-B vai melhorar a trabalhabilidade da liga, que originalmente é bastante frágil e susceptível de um esboroamento durante a deformação mecânica.

5.1. Efeito de Dopantes na Liga de Pr-Fe-B

Sagawa et al. [40] publicaram trabalhos com a utilização de dopantes na microestrutura de materiais magneticamente duros à base de Nd-Fe-B com as seguintes intenções: aumentar a temperatura de Curie da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, aumentar a coercividade sem um decréscimo acentuado da remanência e melhorar a resistência à corrosão.

Segundo Sagawa e seus colaboradores a microestrutura é afetada da seguinte maneira:

i - O elemento dopante é dissolvido na fase magnética dura. Neste caso têm-se, basicamente, mudanças na anisotropia magneto-cristalina, e portanto, uma melhoria na coercividade. Como exemplo temos os elementos Dy e Co adicionados à liga;

O Dy pode ativar a coercividade eficientemente, porém é bastante caro. Já o Co é o elemento mais efetivo para elevar a temperatura de Curie da fase magnética dura e reduzir a susceptibilidade à corrosão. Os átomos de Co (até 5% at.) vão substituir os átomos de Fe na fase matriz, e para teores mais elevados de Co formar-se-a precipitados de TR-Co na fase rica no elemento terra-rara em contorno de grão. Entretanto, o Co reduz drasticamente a coercividade embora os campos de anisotropia (H_a) permaneçam imutáveis até 3% at. de Co. Por outro lado, o Dy (até 2% at.) substituirá o TR da fase $TR_2Fe_{14}B$, como exposto acima, e aumentará a anisotropia magneto-cristalina dessa fase, o que vai compensar o decréscimo da coercividade gerado pela presença do Co.

Sagawa relatou, ainda, uma ótima combinação de Dy, Co e o metal refratário V, em que a temperatura de Curie foi melhorada e a coercividade foi aumentada sem um decréscimo significativo na remanência, além de dar, boas propriedades de resistência à corrosão, pela presença de precipitados, à base de vanádio, em contorno de grão.

ii - Precipitação dentro da fase magnética dura (matriz) funcionando como barreira à movimentação das paredes dos domínios e na fase rica no elemento terra-rara agindo como um inibidor de crescimento de grão. Como exemplo temos os elementos V, Mo e Nb adicionados à liga;

O V vai melhorar a coercividade pela formação de precipitados lamelares, à base de boreto de vanádio dispersos nas regiões intergranulares ricas no elemento terra-rara e também pela presença de um precipitado arredondado pela presença de ferro, à base de boro e de vanádio, na ordem de 0,1 até vários micrometros de diâmetro dentro dos grãos da matriz dura e fase rica no elemento terra-rara. Esses dois tipos de precipitados podem agir como centro de bloqueamento ao movimento das paredes dos domínios ou inibidores ao crescimento de grão. O surgimento desses precipitados resultará, ainda, em um excesso de TR, pois não se forma a fase paramagnética rica em boro, $Nd_{1+x}Fe_4B_4$.

O Mo e Nb seguem basicamente a mesma regra do V, porém são formadores menos poderosos de carbonetos. Em resumo, esses precipitados, possivelmente não-magnéticos, influenciam positivamente as propriedades magnéticas em no mínimo quatro aspectos:

a) Quando a densidade e o tamanho dos precipitados moles são os otimizados, finamente dispersos dentro dos grãos da matriz, podem agir como barreiras ao movimento das paredes dos domínios. Para que esses precipitados operem como uma barreira eficiente eles devem ter uma espessura bem definida, da ordem da espessura da parede do domínio ($\delta = 4$ a 5 nm no composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) [8]. Como esses precipitados são geralmente maiores, eles não funcionam eficientemente como uma barreira e não promovem um significativo aumento da coercividade. Quando os precipitados não são os otimizados, o mecanismo de controle é o de nucleação, ou seja, o mecanismo de bloqueamento não é eficaz no material.

b) A melhoria da coercividade intrínseca, em materiais com adições de V, pode ser atribuída ao refinamento de grão proporcionado por esse elemento. Os precipitados funcionam como barreiras ao deslocamento dos contornos de grão durante a sinterização ou tratamentos térmicos, possibilitando esses tratamentos em mais altas temperaturas.

c) Esses precipitados não consomem o elemento terra-rara. O excesso de TR permanece na fase intergranular em contorno de grão, isolando os grãos magnéticos.

d) Esses precipitados dispersos nas regiões intergranulares vão melhorar a resistência à corrosão, por bloquearem os caminhos para a difusão do oxigênio ao longo da fase rica em TR ou outra fase diferenciada em contorno de grão.

iii - Formação de uma nova fase intergranular em contorno de grão, influenciando a molhabilidade da fase líquida e, portanto, impossibilitando uma maior expansão do campo magnético dos domínios reversos pela diminuição do acoplamento dos grãos e, ainda, alisando a superfície dos grãos da matriz durante a sinterização ou tratamento térmico. Como exemplo neste caso temos a adição dos elementos Cu, Al e Ga. Este tópico será abordado mais detalhadamente no presente capítulo, principalmente o efeito do Cu na microestrutura.

5.2. Sistema Ternário Pr-Fe-B

Grandes esforços foram e vêm sendo aplicados na tentativa de se determinar corretamente o diagrama de fases ternário para Pr, Fe, B e as mudanças obtidas com a

adição de Cu [17,21,29]. Jinghua, Yiyang e Jingkui [17], em 1987, publicaram trabalhos sobre o sistema ternário Pr-Fe-B utilizando-se de difração de raios-X e de análises térmicas diferenciais (DTA). Estas investigações concentraram-se especialmente no lado binário Pr-Fe e Pr-Cu [46], região de influência na escolha dos processos de fabricação mais adequados para esses materiais magnéticos.

O composto PrFe_2 não existe no diagrama de fases binário Pr-Fe, pelo menos em condições normais de pressão. Esse fato confirma o exposto por Cannon et al. [47], que afirmam, em seus trabalhos, que o composto PrFe_2 pode somente ser sintetizado sob altas pressões. A estrutura da fase em questão é do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ e pertence ao grupo espacial R3m com parâmetros: $a = 0,8585 \text{ nm}$, $c = 1,2463 \text{ nm}$ e $Z = 3$. A densidade observada é de $7,71 \text{ g/cm}^3$.

Análises térmicas diferenciais (DTA) [17] mostraram que a fase intermetálica $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ é formada por uma reação peritética, $L + \text{Fe}_\gamma \Rightarrow \text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, em 1102°C , e o correspondente ponto eutético está em cerca de 82% at. de Pr na temperatura de 667°C . A correspondente temperatura de fusão da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ está situada em cerca de 1400°C . A fig. 28 apresenta os resultados de Jinghua e seus colaboradores para a determinação das fases presentes à temperatura ambiente.

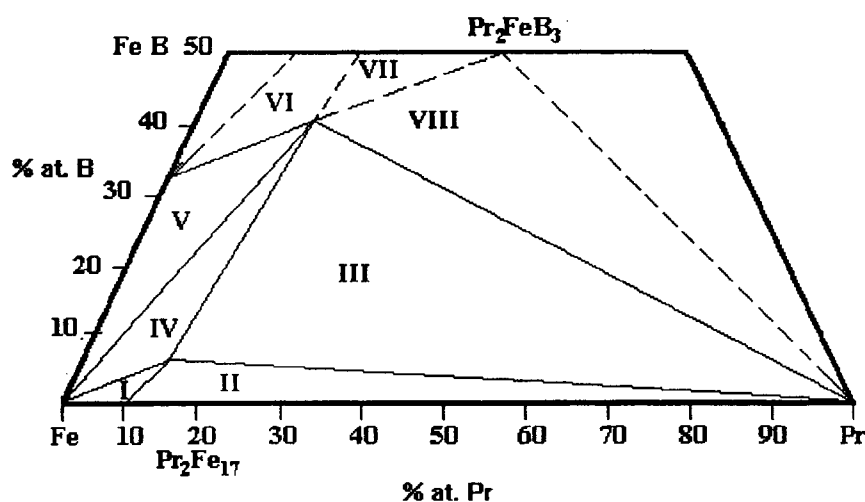


Figura 28 - Seção isotérmica do diagrama de fases Pr-Fe-B à temperatura ambiente [17].

A fase Pr_2FeB_3 é de menor importância, pois não aparece normalmente na microestrutura das ligas Pr-Fe-B empregadas na produção de materiais magneticamente duros. Uma discussão mais detalhada sobre as fases Fe_2B e FeB , que aparecem em algumas ligas com teores de boro mais elevados, pelo mesmo motivo citado anteriormente, não fazem parte do escopo desse trabalho.

a) - Diagrama de Fases Binário Pr-Fe

Para uma melhor conveniência de análise as duas seções verticais dos pseudo-binários de Fe - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Pr são mostrados na fig. 29. A localização desses dois pseudo-binários no diagrama do sistema ternário Pr-Fe-B está indicada na figura trapezoidal no canto superior direito da presente figura.

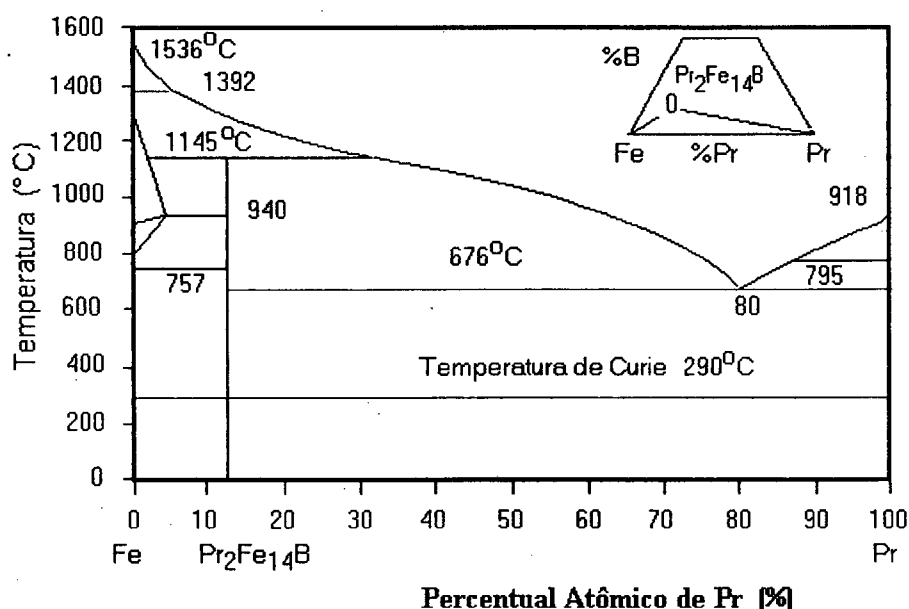


Figura 29 - Seção vertical do diagrama Fe- $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Pr [17].

A seção vertical do sistema Fe - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Pr é bastante similar ao diagrama de fases binário Pr - Fe [17]. O composto ternário $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é, periteticamente, $\text{L} + \text{Fe} \Rightarrow \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, formado em 1145°C e a temperatura de fusão correspondente desse composto é cerca de 1298°C . Uma isoterma eutética aparece entre o composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e Pr e o ponto eutético está situado na composição de $\text{Pr}_{80}\text{Fe}_{18,6}\text{B}_{1,4}$ a uma temperatura de 676°C . Ainda,

a temperatura de Curie do composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é de 290°C , medida por análise térmica diferencial (DTA) [17].

O presente diagrama de fases mostra que o composto $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ funde incongruentemente, o que significa que na composição estequiométrica, o metal solidificado não apresenta a composição definida 2 :14 :1, ou seja, os cristais primários a solidificar contém basicamente ferro puro sendo enriquecido de Pr e B durante o resfriamento até 1145°C . A quantidade de ferro formada dependerá da taxa de resfriamento e um excesso de B e Pr é requerido para suprimir a formação de Fe- α como cristal primário. A formação da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ durante a solidificação da liga ocorre na forma de plaquetas que crescem ao longo do plano basal.

b) - Diagrama de Fases Binário Pr-Cu

O diagrama binário Pr-Cu foi investigado por Subramanian e Laughlin [46] em 1988. O presente sistema binário é mostrado na fig. 30.

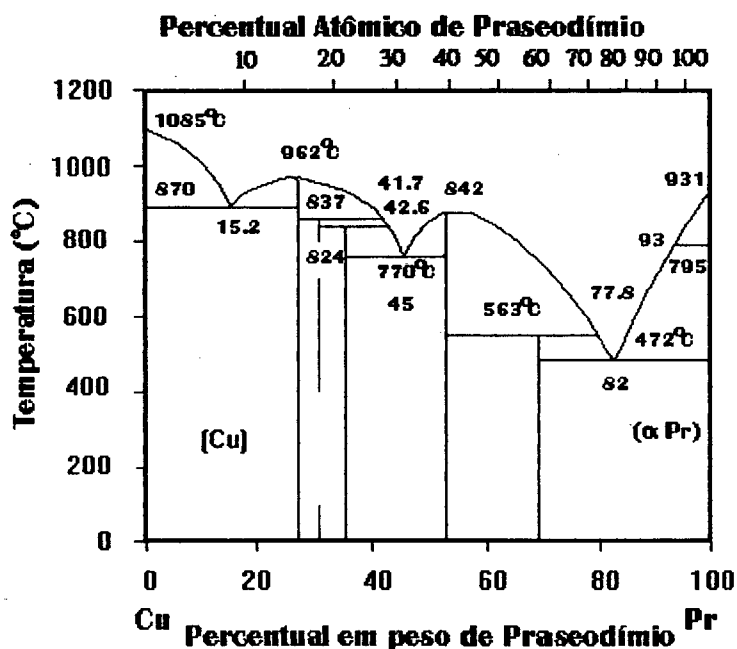


Figura 30 - Diagrama de fases binário Pr-Cu.

O presente diagrama apresenta no lado das composições ricas em praseodímio, seção de interesse, entre os compostos CuPr e α Pr uma isoterma eutética. O ponto eutético está situado em cerca de 68% at. de Pr a uma temperatura de 472°C. Essa reação eutética a baixa temperatura tem uma importância vital para as boas coercividades obtidas para os materiais magneticamente duros de Pr-Fe-B-Cu, como visto no item 3.2.4.b.

5.3. Fases Presentes nos Materiais Magneticamente Duros Pr-Fe-B-Cu

Os estudos das fases presentes em um material magneticamente duro à base de Pr-Fe-B-Cu são importantes, devido ao fato de que suas propriedades magnéticas dependem das propriedades físicas intrínsecas das fases presentes e das propriedades extrínsecas da microestrutura [48].

Os materiais magneticamente duros têm uma microestrutura composta de algumas fases. A otimização da microestrutura depende do conhecimento que se tenha da sua formação em função da composição química e dos tratamentos térmicos envolvidos. Como estas fases apresentam características magnéticas distintas, a presença das mesmas influenciará de maneira igualmente distinta as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes.

As ligas de Pr-Fe-B-Cu apresentam, em relação à composição, basicamente as seguintes fases dadas na tab. 2:

Tabela 2 - Fases presentes nas ligas Pr-Fe-B-Cu após um tratamento térmico de homogeneização (1000 °C/25 horas).

Ligas	Fases Presentes
$\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{74}\text{B}_{3,5}\text{Cu}_2$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fase rica em Pr, $\text{Pr}(\text{Fe}_{0,94}\text{Cu}_{0,06})_2$, estrutura eutética com Pr e a fase PrCu.
$\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fase rica em Pr, $\text{Pr}_{1+6}\text{Fe}_4\text{B}_4$, estrutura eutética com Pr e a fase PrCu.
$\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{77,5}\text{B}_4\text{Cu}_{1,5}$	$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fase rica em Pr, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, estrutura eutética com Pr e a fase PrCu.

A fase matriz, fase magnética ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), é a responsável pelas boas propriedades magnéticas duras do material, afetando principalmente a remanência. A temperatura de Curie dessa fase é elevada, $T_c = 294^\circ\text{C}$ [20,33], porém um pouco menor que a temperatura

de Curie da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ encontrada nas ligas da Sumitomo, $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, que é de 310°C [12].

Estudos feitos por Takahashi et al. [49], em 1991, mostraram que a microestrutura de ligas na composição de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$, após um tratamento térmico, consistiam de uma matriz da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, uma fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ($T_c = 10^\circ\text{C}$) e uma fase rica em Pr em contorno de grão.

A fase rica em Pr contém acima de 70% atômico de Pr e um pequeno percentual de Fe e B. Essa fase rica apresenta-se como uma fase líquida na temperatura de tratamento térmico (1000°C) e evita o crescimento significativo dos grãos. A fase rica pode também atuar no sentido de alisar a superfície dos grãos, deixando-os livres de imperfeições superficiais [45], e isolar os grãos duros, contribuindo assim para aumentar a coercividade do material magneticamente duro, ou seja, se houver nucleação de domínios reversos em um grão da matriz dura, o que é possível pela presença de precipitados não magnéticos, eles serão impedidos pela fase rica de afetar o grão vizinho da matriz dura.

Segundo Shuming Pan e colaboradores [50], esta fase rica é não-magnética, com uma rede cristalina cúbica de face centrada. A porcentagem de Pr varia de 60 até 90% at., à medida que o teor dos outros elementos varia na composição.

Takahashi mostrou ainda que, para uma liga de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{77,5}\text{B}_4\text{Cu}_{1,5}$, tratada termicamente, a microestrutura era formada de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, fase rica em Pr e uma estrutura eutética contendo Pr e um composto de Pr-Cu. O cobre existente nessa liga estava quase na sua totalidade na estrutura eutética apresentada para essa composição. Essa liga mostrou uma temperatura de Curie de 285°C e um eutético em 461°C . Estudos semelhantes foram feitos para essa mesma liga, porém, com a substituição do Cu por Ga, Ag, Al, In e Pb, mas todos mostraram T_c semelhantes e a presença do eutético em temperaturas acima de 510°C , ou seja, o Cu foi o elemento que se mostrou o mais aplicável.

Estudos mais recentes, em 1991, feitos por Kwon et al. [32], nas ligas $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{74}\text{B}_{3,5}\text{Cu}_2$ (A) e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ (B), mostraram que a liga A, na condição fundida, consiste basicamente de três fases: a fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a fase rica em Pr em contorno de grão e ferro livre dentro da fase magnética dura (matriz). A microestrutura da liga B, no estado fundido, apresentou quatro fases: as três observadas anteriormente para a liga A e a fase $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (fase rica em boro), a qual se trata basicamente de um composto tetragonal no qual x varia com o elemento terra-rara. Esta fase apresenta uma alta densidade de discordâncias e defeitos de empilhamento (defeitos planares) [51]. A fase rica em boro não apresenta momento magnético à temperatura ambiente, o que facilita a sua observação com luz polarizada, pois não apresenta domínios magnéticos, embora haja alguma controvérsia sobre esta afirmação [52]. Durst e seus colaboradores [42] mostraram,

em 1987, que a fase rica em boro em contorno de grão é prejudicial, pois por ser paramagnética, produz campos parasitas desmagnetizantes que podem facilitar a nucleação de domínios reversos ou deslocamentos de paredes de domínios nos grãos vizinhos da fase dura. Este fato acarretará, por certo, uma redução na remanência e na coercividade do material magneticamente duro como um todo. Essa fase pode aparecer, ainda, como um precipitado incoerente dentro dos grãos da matriz, o que contribuirá para reduzir a coercividade do material [52].

A liga A, estudada por Kwon e seus colaboradores, após um tratamento térmico de homogeneização (1000 °C/25 horas) apresentou uma fase extra de forma irregular (forma de agulha) e de coloração cinza nas regiões ricas em Pr nos contornos de grão. Análises por EDS (espectrômetro de energia dispersiva)/ WDS (espectrômetro de comprimento de onda dispersiva) indicaram que essa fase irregular tem a composição $\text{Pr}(\text{Fe}_{0,94}\text{Cu}_{0,06})_2$, ou seja, indicaram uma relação de Pr para o Fe de 1 : 2. A presença de PrFe_2 foi mais evidente em amostras resfriadas lentamente a partir de 1000°C, que foram sujeitas a um posterior tratamento térmico à temperatura mais baixa, de 500°C (temperatura apenas acima do ponto de formação do eutético). Segundo Kwon, a fase PrFe_2 pode ser estabilizada em baixa pressão, ao contrário dos estudos de Cannon [47], pela presença de átomos de Cu e/ou B na microestrutura. Como as propriedades magnéticas para a liga A, nessas condições, foram inferiores, atribuiu-se a essa fase o decréscimo nas propriedades magnéticas. Por outro lado, essa fase não foi detectada na liga B. Ainda para a liga B, a microestrutura não foi alterada radicalmente por esse tratamento térmico, em alta temperatura, exceto pelo desaparecimento do ferro livre, fato este válido também para a liga A.

Os resultados de microanálises mostraram que a região da fase eutética, em ambas as ligas, é enriquecida de cobre. O teor de Cu na região clara e escura da região eutética foi achada por estar na faixa de 34,0 e 4,0% at. respectivamente, tab. 3.

O teor de cobre na fase primária rica em Pr foi achada por estar próxima a 0,3% at. A composição das fases comuns às duas ligas, A e B, foram basicamente as mesmas, e o teor de Cu na fase matriz, 2:14:1, foi negligenciável para ambas.

Segundo Kwon, nesse trabalho não houve evidências de que a reação eutética seja responsável pelo aumento da coercividade, como foi alegado por Chang et al. [53], em 1990, e Takahashi et al. [49] em 1991.

Em geral as propriedades magnéticas se mostraram melhores para a liga A, e esse fato foi atribuído ao menor tamanho de grão e devido ao maior percentual de fase em contorno de grão nessa liga.

Tabela 3 - Composição química (% at.) na região das fases em contorno de grão após um tratamento térmico (1000°C/25 horas) e resfriamento lento para a temperatura ambiente da liga A. (erro $\pm 1,0$) [32].

Fases/Elementos	Pr	Fe	B	Cu	Método
Fase rica em Pr	96,3	1,1	2,3	0,3	WDS + EDS
Escura	93,1	2,9		4,0	EDS
Fase eutética					
Clara	63,1	2,9		34,0	EDS
PrFe ₂	32,3	62,5	1,1	4,1	WDS + EDS

5.4. Efeito do Cobre nos Materiais Magneticamente Duros de Pr-Fe-B-Cu “in situ”

Shimoda et al. [20-21,29,33,54], utilizando-se de uma composição ótima para uma liga fundida, Pr₁₇Fe₇₉B₄, substituíram o Fe por cobre e acharam que as propriedades magnéticas atingiram um máximo quando a substituição do Cu pelo Fe se manteve entre 1,5 e 2,0% at.. Coercividades na ordem de 7,4 kOe, remanências de 6,6 kG e produtos de energia máximos na faixa de 8,8 MGOe foram relatados para uma liga de Pr₁₇Fe_{76,5}B₅Cu_{1,5}.

Shimoda também mostrou que, para se atingir boas propriedades magnéticas para as ligas de Pr-Fe-B-Cu, o tratamento térmico pode ser efetuado em temperaturas mais baixas, 600 - 700°C, e para tempos da ordem de 10 horas já se atinge a saturação das propriedades magnéticas, principalmente a coercividade intrínseca.

Estudos mais recentes efetuados por Kwon, Bowen e Harris [32], em 1991, investigando uma liga na composição Pr₁₇Fe_{76,5}B₅Cu_{1,5}, mostraram que as propriedades magnéticas obtidas foram inferiores às relatadas por Shimoda et al. [21]; coercividades na ordem de 3,9 kOe, remanências de 5,8 kG e produtos de energia máximos na faixa de 4,8 MGOe foram obtidos, provavelmente porque as condições de fundição eram diferentes. Porém, Kwon e seus colaboradores nesse mesmo trabalho relataram melhores propriedades magnéticas para a liga na composição Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu₂. Uma comparação das propriedades magnéticas da liga Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu₂ com aquela composição prévia utilizada por Shimoda Pr₁₇Fe_{76,5}B₅Cu_{1,5}, bem como outras ligas já mencionadas até aqui são dadas na tab. 4.

Tabela 4 - Propriedades magnéticas de materiais magneticamente duros “in situ” de Pr-Fe-B-Cu, depois de um tratamento térmico de homogeneização em 1000°C por 24 horas.

Ligas	B_r (kG)	H_{ci} (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
$Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$	6,1	10,7	7,6
$Pr_{17}Fe_{76,5}B_5Cu_{1,5}$	6,6	7,4	8,8
$Pr_{17}Fe_{77,5}B_4Cu_{1,5}$	5,6	11,8	5,8
$Pr_{17}Fe_{79}B_4$	5,8	9,6	6,2
$Pr_{15}Fe_{77}B_8$	0,8	0,5	0,1

Uma revisão bastante detalhada sobre a utilização da liga de Pr-Fe-B-Cu na produção de materiais magneticamente duros por forjamento uniaxial a quente, tópico principal deste trabalho, foi detalhada na seção 3.2.4.b.

Finalmente, Faria et al. [19], em 1991, em um trabalho de solidificação controlada de uma liga na composição $Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$, obtiveram materiais magneticamente duros “in situ” com um produto de energia de 12,3 MGOe.

CAPÍTULO SEIS

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado visou uma investigação global dos materiais magneticamente duros forjados uniaxialmente a quente, bem como após os tratamentos térmicos subseqüentes. Para tanto estudou-se um número de variáveis, tais como: temperatura de trabalho a quente (até 810°C), taxa de deformação, percentual de deformação, composição da liga e tratamentos térmicos e, ainda, procurou-se correlacionar as propriedades magnéticas com a microestrutura obtida após o forjamento e tratamentos térmicos. Importante também foi estudar a matéria prima de partida, visto que, partindo-se de uma matéria prima mais elaborada, tem-se a possibilidade da produção de um material altamente anisotrópico e, conseqüentemente, um produto final com propriedades magnéticas superiores.

6.1. Matérias Primas Básicas

O trabalho concentrou-se basicamente em duas ligas $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ (liga-A) e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ (liga-B) cedidas pela REP (Rare Earth Products). Essas ligas foram escolhidas por terem exibido boas propriedades magnéticas no estado fundido e após um forjamento uniaxial a quente em trabalhos anteriores [21,32].

As ligas (A) e (B) anteriormente citadas foram preparadas, para os estudos do presente trabalho, em um molde retangular de cobre (100x100x7 mm³) cujas paredes foram resfriadas com água para obter-se um efeito de solidificação direcional na liga. Como amostras, foram cortados blocos de 8x8x7 mm³ e homogeneizados, sob vácuo, na temperatura de 1000°C por 10 horas e resfriadas lentamente (3,5°C/min.), ou resfriadas rapidamente (em nitrogênio líquido) para a temperatura ambiente. Os corpos de prova foram, então, tratados termicamente em seis diferentes temperaturas (300, 400, 500, 600, 700, 800°C) por duas horas e resfriados rapidamente para a temperatura ambiente. Para cada temperatura um corpo de prova distinto foi utilizado.

6.2. Processamento via Forjamento Rotatório a Frio

Materiais magneticamente duros anisotrópicos foram produzidos pelo processo de forjamento rotatório a frio a partir de liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$. Analisaram-se, basicamente, as amostras após o forjamento rotatório a frio e após os tratamentos térmicos que foram impostos às amostras forjadas. A força aplicada pela ferramenta de forjamento (pressão de forjamento) foi variável, dependendo das propriedades alcançadas durante o processo, com especial atenção para com as densidades obtidas. Todo o processo foi efetuado em temperatura ambiente em uma atmosfera de gás inerte (argônio) e a duração do processo total de forjamento rotatório foi de poucos segundos. A liga fundida de partida foi triturada antes de se alimentar a cavidade da máquina de forjamento rotatório.

6.3. Processamento via Forjamento Uniaxial a Quente

Materiais magneticamente duros anisotrópicos de $\text{Pr}(\text{Nd})_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ com ótimas propriedades magnéticas foram produzidos, a partir de ligas fundidas, por um forjamento uniaxial a quente. Vários blocos retangulares de seção quadrada ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) e alturas variáveis de 25 a 50 mm, foram cortados a partir dos lingotes fundidos, de tal forma que a altura das amostras, eixo longitudinal, era perpendicular à direção de resfriamento do lingote fundido. Os blocos cortados foram introduzidos em tubos de cobre pela remoção dos cantos agudos dos blocos, para evitar o desvio da composição, visto que a fase líquida rica no elemento terra-rara poderia ser expulsa durante o forjamento. Os corpos de prova revestidos pelo tubo de cobre foram então forjados uniaxialmente a quente, em vácuo ($5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$), em temperaturas que variavam de 650 a 810 °C. No presente trabalho foram empregadas taxas de deformação ($\dot{\epsilon}$) de $2,7 \times 10^{-2}$ a $3,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e percentuais de deformação (ϵ) (reduções na altura do corpo de prova) na faixa de 80 a 90%. Os blocos encapsulados foram aquecidos para a temperatura de trabalho, sofrendo um pequeno carregamento ($\approx 5 \text{ kN}$) para se obter um trincamento prévio da liga fundida. Os tempos de forjamento a quente ao longo da direção longitudinal variaram na faixa de 3 a 15 segundos, conforme o percentual de redução de altura e a taxa de deformação desejadas. Após o término do forjamento uniaxial as amostras foram mantidas na temperatura de trabalho por 5 minutos visando a eliminação efetiva de ferro livre. A fig. 31 mostra o equipamento hidráulico de testes mecânicos, marca ESH TESTING, de forjamento uniaxial a quente, utilizado no presente trabalho.

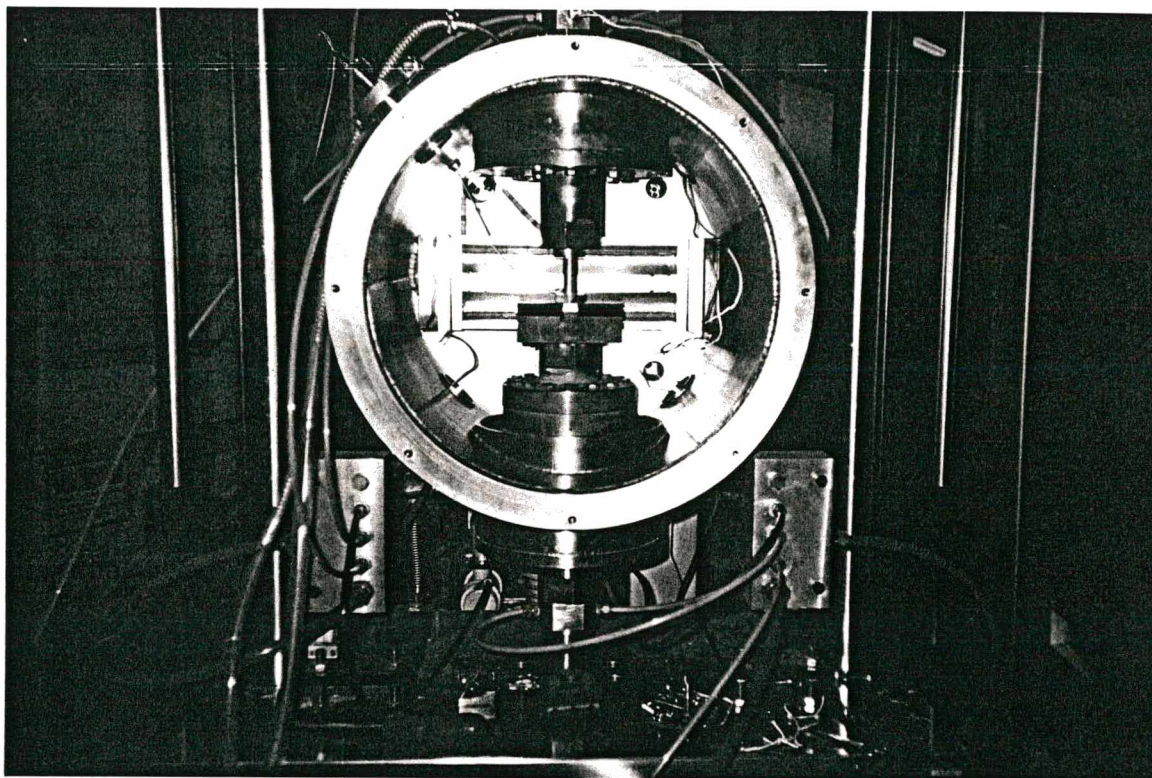


Figura 31 - Equipamento de forjamento uniaxial a quente.

O carregamento máximo disponível no equipamento é de 250 kN, porém no presente trabalho empregou-se uma célula de 50 kN. As amostras foram aquecidas por meio de lâmpadas de halogênio (por radiação). A fig. 32 mostra um fluxograma esquemático dos passos necessários para a produção de materiais magneticamente duros utilizando-se o processo de forjamento uniaxial a quente a partir de liga fundida.

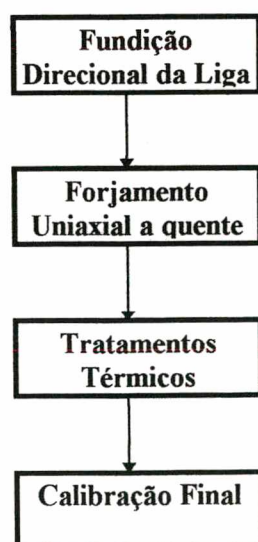


Figura 32 - Fluxograma mostrando a rotina do processo de forjamento uniaxial a quente de liga fundida.

6.4. Tratamentos Térmicos

Amostras adequadas às medições magnéticas ($8 \times 8 \times 5 \text{ mm}^3$) foram cortadas das ligas fundidas, produtos obtidos do forjamento rotatório e forjamento uniaxial a quente, para os tratamentos térmicos em dois estágios sob vácuo de aproximadamente 5×10^{-4} mbar. Esse posterior tratamento térmico consiste, basicamente, em um tratamento em 1000°C por 5 horas e resfriamento rápido para a temperatura ambiente, seguido de um subsequente tratamento em 500°C por 3 horas e novo resfriamento rápido para a temperatura ambiente. A fig. 33 mostra o sistema utilizado na realização dos tratamentos térmicos em questão.

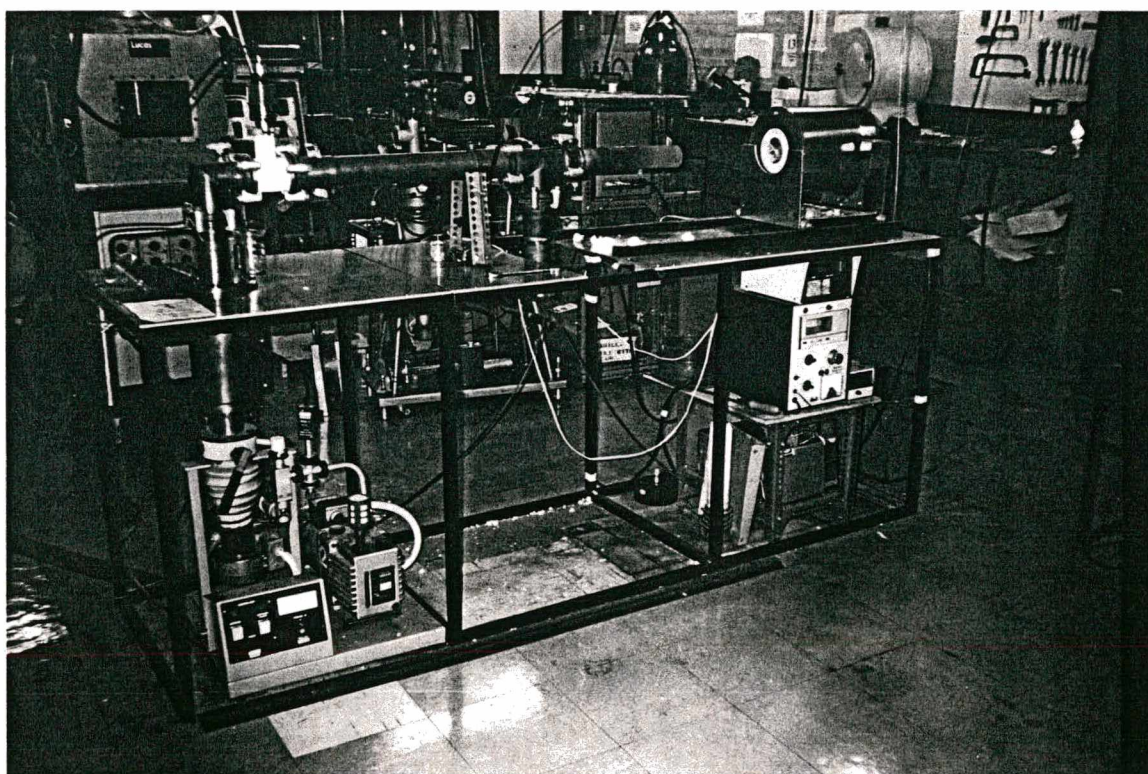


Figura 33 - Sistema utilizado para os tratamentos térmicos.

6.5. Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras estudadas neste trabalho e posteriormente tratadas termicamente foi investigada por microscopia ótica em um microscópio ótico marca NEOPHOT 30, por microscopia eletrônica de varredura em um

JEOL 840A e um Philips XL30 e em um microscópio eletrônico de alta resolução, Hitachi S4000. Desta forma utilizaram-se imagens eletrônicas por elétrons retroespalhados em MEV e análises em espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas a úmido e posteriormente polidas com pasta de diamante nas granulometrias de 6, 1 e $\frac{1}{4}$ μm ou em alumina nas granulometrias de 1 e 0,3 μm . As amostras, entre cada passo da preparação, foram lavadas em álcool para se prevenir a possível corrosão da fase rica no elemento terra-rara em contorno de grão. Para a revelação das fases presentes no material foram utilizados ataques químicos (com diversas concentrações de nital e diversos tempos de ataque) e luz polarizada.

6.6. Observação de Domínios Magnéticos

A revelação da estrutura dos domínios foi obtida através de luz polarizada, utilizando-se o efeito Kerr ou efeito magneto-ótico. Este efeito corresponde a uma rotação do plano de polarização do feixe de luz polarizada durante sua reflexão por uma amostra magnetizada. Foi utilizada a luz de xenônio passando por um polarizador, o qual transmite luz plano-polarizada. Essa luz incide sobre a superfície da amostra e quando reflete, devido a sua interação com os domínios magnéticos, sofre uma rotação cujo ângulo é diferente entre um feixe de luz e outro, devido ao fato de que os domínios adjacentes são orientados antiparalelamente. A luz passa então através de um analisador, que é girado de tal forma que permita passar os feixes de luz com plano de polarização de um determinado ângulo, enquanto que os demais são impedidos de passar. Assim, então, têm-se uma figura que apresenta bandas claras e escuras correspondendo aos domínios magnéticos orientados em direções opostas. As paredes dos domínios ou paredes de Bloch aparecem como linhas entre um domínio e outro. Com essa técnica foi possível distinguir com facilidade a fase magnética dura, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, das demais, pois ela apresenta uma estrutura de domínios [12].

6.7. Determinação do Tamanho de Grão

A revelação dos contornos de grão foi obtida, com base na variação das propriedades de reflexão do material magnético em função da orientação dos grãos, por intermédio de luz polarizada e de ataque com nital em concentrações de aproximadamente

2%. Para a correta análise do tamanho de grão seguiu-se a norma ASTM E112 a partir de micrografias com cerca de 500X de aumento.

6.8. Determinação da Densidade

A densidade foi determinada pelo Princípio de Arquimedes, tendo como base a norma ISO 2738, utilizando-se uma balança digital de precisão com resolução para $\pm 0,00001$ g, marca OHAUS. Como líquido de referência utilizou-se ftalato de dietila, $C_6H_4(CO_2C_2H_5)_2$, o qual apresenta uma densidade nominal de $1,1298 \text{ g/cm}^3$. O líquido estava contido em um cilindro de metal resfriado com água para que a temperatura do líquido se mantivesse constante durante o experimento.

6.9. Determinação das Propriedades Magnéticas

As medidas magnéticas foram feitas em um permeâmetro, conforme fig. 34, consistindo de um eletroímã do tipo Newport assistido por uma fonte de energia tipo Farnel, um jogo de espiras de fluxo em que os sinais são integrados eletronicamente, e um microcomputador marca BBC para a aquisição e processamento dos dados.

As amostras, já nas dimensões adequadas ($8 \times 8 \times 5 \text{ mm}^3$), provenientes dos processamentos anteriores e tratamentos térmicos, foram preparadas para as medições magnéticas em permeâmetro, onde a dimensão da altura, 5 mm era paralela à direção de forjamento. Anteriormente às medidas magnéticas, as amostras foram magnetizadas ao longo da direção de forjamento uniaxial usando um pulsador magnético, tipo LDJ, com um campo de intensidade de 60 kOe. Os valores das propriedades magnéticas, H_c , H_{ci} , B_r , $(BH)_{\max}$ e o fator de quadratura (FQ), foram medidos ao longo da direção de forjamento, processados em um microcomputador marca BBC e plotadas em um "plotter". As propriedades magnéticas das amostras foram obtidas do segundo quadrante da curva de desmagnetização.

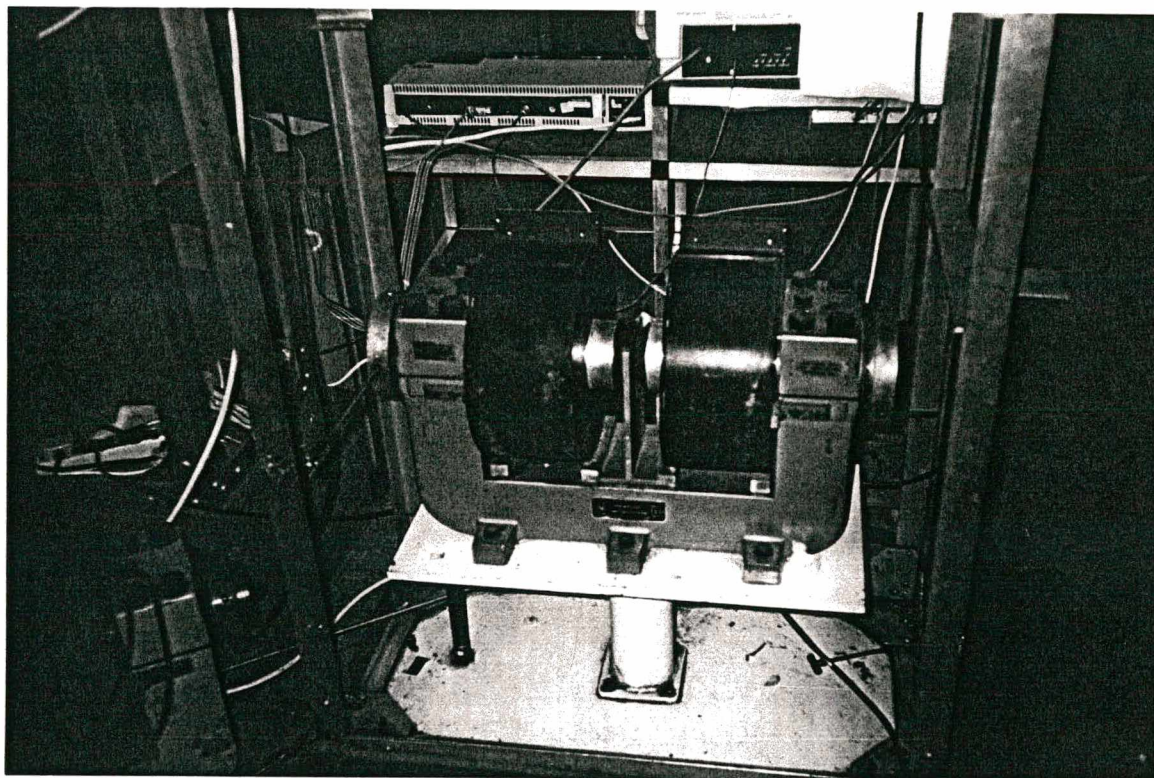


Figura 34 - Equipamento de medidas magnéticas (permeâmetro).

6.10. Análises Termomagnéticas (TMA)

O sistema utilizado para esse tipo de medida termomagnética é uma variação da balança magnética desenhada por Sucksmith, utilizando-se de um pequeno forno tubular em que foi possível determinar a dependência das propriedades magnéticas com a temperatura. A aplicação de um campo magnético à medida que a temperatura vai sendo aumentada causa uma movimentação em uma amostra ferromagnética, e desta forma o deslocamento da amostra no campo magnético aplicado é determinado. Para os estudos em baixa temperatura utilizou-se nitrogênio líquido como meio refrigerante e as dimensões das amostras utilizadas foram de aproximadamente $4 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$, cortadas em disco de diamante de marca Isomet.

Os principais componentes desse sistema são: um eletroímã do tipo Newport A, um transdutor indutivo de deslocamento Boulton Paul e um forno girante não-indutivo. A aquisição dos dados foi efetuada em um microcomputador marca BBC, o qual transforma

os dados de deslocamentos em valores de magnetização com base na lei de Hooke. A fig. 35 mostra o sistema utilizado para essas medidas termomagnéticas.

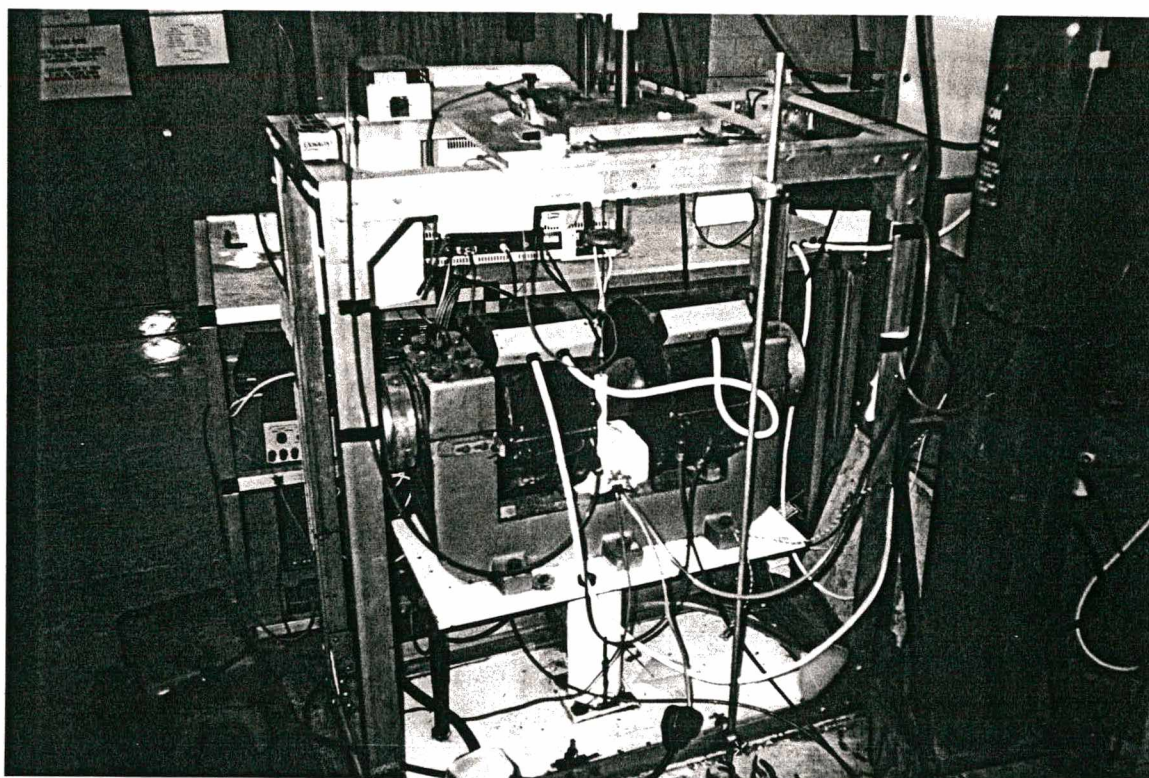


Figura 35 - Sistema de medidas termomagnéticas.

6.11. Análises Térmicas Diferenciais (DTA)

As análises térmicas diferenciais empregadas neste trabalho foram efetuadas em um Linseis LDT2. A unidade de DTA utilizada consiste basicamente de dois termopares, platina/platina 13% - ródio, acoplados a dois recipientes de tântalo. Um dos recipientes contém a amostra, pó triturado, e o outro recipiente contém o material de referência; ambas as amostras devem ter um bom contato com as juntas dos termopares. Antes do aquecimento da amostra a unidade foi fluxada com argônio de alta pureza e evacuada duas vezes. A análise foi então efetuada em uma atmosfera de argônio, sendo que o aquecimento do forno foi controlado por um programador linear. Os dados de saída foram monitorados em um microcomputador marca BBC.

6.12. Medidas de Difração de Raios-X

A caracterização de algumas das amostras foi efetuada, também, por difração de raios-X. As análises consistiram basicamente na comparação dos difratogramas das amostras produzidas com os difratogramas apresentados na literatura. Para essas análises, pedaços da amostra foram triturados até se obter partículas de tamanho adequado a essas medições. As medidas de difração de raios-X foram efetuadas em um difratômetro vertical marca Philips utilizando radiação $\text{CrK}\alpha$ durante a investigação.

6.13. Erros Experimentais

Os erros experimentais para as diversas medidas de propriedades apresentadas nesta tese são dados na tab. 4.

Tabela 4 - Erros experimentais.

Propriedades	Símbolos	Erros	Unidades
Produto de Energia	$(BH)_{max}$	$\pm 0,9$	MGOe
Remanência	Br	$\pm 0,1$	kG
Coercividade Intrínseca	H_{ci}	$\pm 0,5$	kOe
Densidade	ρ	$\pm 0,05$	g/cm^3
Composição	EDX	$\pm 1,0$	at. %
Análise Termomagnética	TMA	$\pm 5,0$	$^{\circ}\text{C}$
Análise Térmica Diferencial	DTA	$\pm 7,0$	$^{\circ}\text{C}$
Temperatura	Temp.	$\pm 1,0$	$^{\circ}\text{C}$

CAPÍTULO SETE

RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. Caracterização das Matérias Primas (Ligas Básicas)

Um detalhado estudo das propriedades magnéticas e microestruturais das ligas $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ (liga-A) e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ (liga-B) foi efetuado, como medida precursora para os estudos de deformação mecânica em altas temperaturas, para a obtenção de uma orientação preferencial do eixo C, eixo de fácil magnetização, durante o forjamento uniaxial a quente [55,56]. Após a análise das ligas na forma fundida, um novo tratamento térmico na faixa de 300 a 800°C, em vácuo, foi efetuado, para determinar qual a melhor temperatura de tratamento térmico e quais suas influências sobre as propriedades magnéticas da liga fundida. O efeito da baixa temperatura de tratamento térmico (500°C - aparecimento da fase PrFe_2) sobre as propriedades magnéticas foi o principal fator investigado.

7.1.1. Estudo das Propriedades Magnéticas

Kwon, em um trabalho anterior [32], havia mostrado que uma liga fundida de Pr-Fe-B contendo cobre, com alto percentual de praseodímio ($\approx 20\%$ at.), exibiu uma apreciável coercividade intrínseca após um tratamento térmico de homogeneização em alta temperatura (1000°C). Kwon relatou que um subsequente tratamento térmico em baixa temperatura diminuiu a coercividade intrínseca do material magneticamente duro fundido ("in situ"), provavelmente, devido à presença de uma fase do tipo PrFe_2 . Uma única temperatura de 500°C foi previamente utilizada [32] para o tratamento térmico em baixa temperatura e no presente trabalho esse posterior tratamento térmico foi estendido a uma faixa de temperaturas (300 a 800°C), de maneira a determinar a exata temperatura em que a fase PrFe_2 se forma preponderantemente. A influência da temperatura acima e abaixo

de 500°C sobre as propriedades magnéticas dos materiais magneticamente duros “in situ” também foi investigada.

Embora os corpos de prova tenham sido cortados de um mesmo lingote, pequenas variações nas propriedades magnéticas foram observadas. Devido a essa variação das propriedades magnéticas foi utilizado como valor de referência para as futuras comparações a média de 6 corpos de prova e, ainda, para normalizar os valores de cada amostra após o tratamento térmico utilizou-se um fator de correção. Este fator foi determinado pela razão do Valor Médio/Valor do corpo de prova para cada propriedade magnética e para cada amostra. As futuras medidas foram, então, multiplicadas por este fator de correção para cada propriedade magnética, de tal forma que os efeitos dos tratamentos térmicos puderam ser visualizados, ao invés do efeito das variações das propriedades magnéticas do lingote homogeneizado. Com este procedimento, cada propriedade individual foi relacionada com o valor médio obtido do tratamento inicial de homogeneização.

A fig.36 mostra as propriedades magnéticas da liga A ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) após o tratamento térmico de homogeneização em 1000°C por 10 horas, em vácuo, resfriamento rápido para a temperatura ambiente e posterior tratamento térmico em diferentes temperaturas.

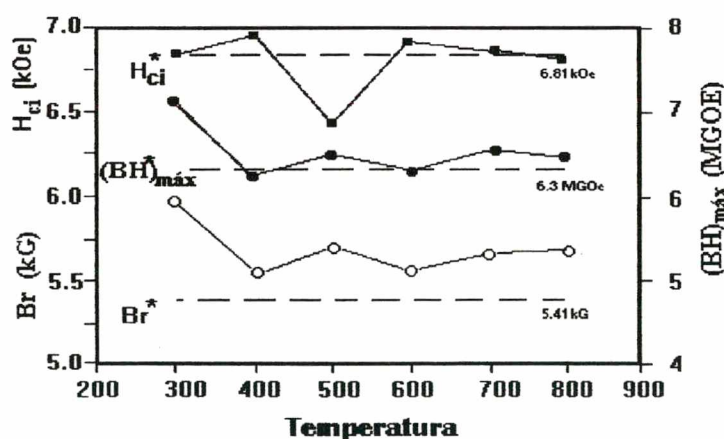


Figura 36 - Variação de H_{ci} , Br e $(BH)_{max}$ com a temperatura de um posterior tratamento térmico para a liga (A). Os 6 corpos de prova foram homogeneizados em 1000°C por 10 horas e **resfriados rapidamente** para a temperatura ambiente. Cada amostra foi, então, tratada individualmente a temperaturas diferentes e resfriadas rapidamente para a temperatura ambiente. O fator de correção foi aplicado para cada corpo de prova e as linhas tracejadas representam os valores médios antes da série de tratamentos térmicos em várias temperaturas.

O aspecto principal deste gráfico é a variação da coercividade em cerca de 500°C. Como pode ser visto, na fig. 36, tem-se um decréscimo acentuado de H_{ci} para a amostra tratada a 500°C. Esse fato é consistente com o trabalho de Kwon [32], o qual mostrou que nesta temperatura se observa a formação da fase $PrFe_2$, a qual diminui a coercividade intrínseca. Também pode ser visto que as coercividades intrínsecas dos outros corpos de prova não foram afetadas significativamente pelo tratamento térmico nas temperaturas diferentes de 500°C. Curiosamente, o valor de H_{ci} para temperaturas muito baixas (300°C) é similar ao que corresponde à temperatura máxima (800°C), e também, ao valor médio 6.81 kOe. Isto indica, como esperado, que a fase $PrFe_2$ desaparece em altas temperaturas. Apesar do valor anormal da remanência, em 300°C, observou-se um acréscimo persistente da mesma e conseqüentemente do produto energia máximo, em todas as temperaturas.

A fig.37 mostra as propriedades magnéticas da liga A ($Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$) após o tratamento térmico de homogeneização em 1000°C por 10 horas, em vácuo, resfriamento lento para a temperatura ambiente e posterior tratamento térmico em várias temperaturas.

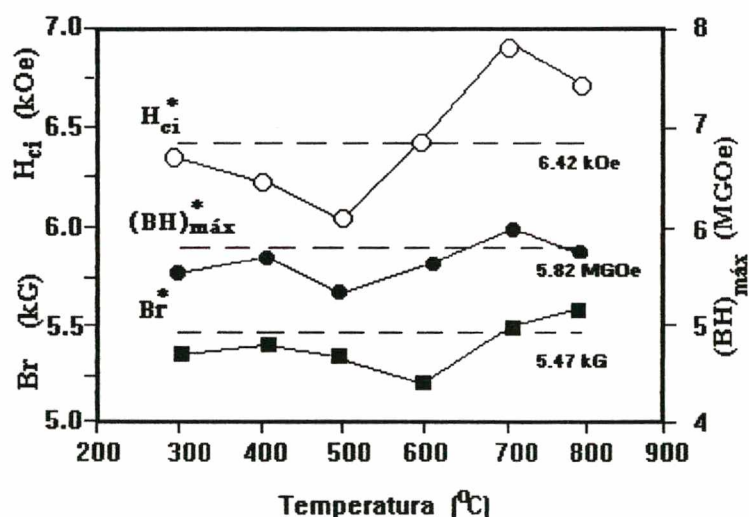


Figura 37 - Variação de H_{ci} , Br e $(BH)_{max}$ com a temperatura de um posterior tratamento térmico para a liga (A). Os 6 corpos de prova foram homogeneizados em 1000°C por 10 horas e resfriados lentamente para a temperatura ambiente. Cada amostra foi, então, tratada individualmente a temperaturas diferentes e resfriadas rapidamente para a temperatura ambiente. O fator de correção foi aplicado para cada corpo de prova e as linhas tracejadas representam os valores médios antes da série de tratamentos térmicos em várias temperaturas.

O aspecto mais marcante deste gráfico é a variação da coercividade intrínseca com temperaturas na faixa de 500 a 700°C. Isto pode ser observado devido ao drástico decréscimo de H_{ci} para a amostra tratada em 500°C e a recuperação posterior da coercividade na temperatura de 700°C. Esse fato é consistente com os resultados de Kwon [32], que afirma que a fase $PrFe_2$ se forma durante o resfriamento lento. Durante o tratamento térmico posterior em 500°C aumenta a quantidade relativa desta fase, acarretando uma diminuição da coercividade intrínseca. Em seguida, com o tratamento térmico em 700°C, como indicado pela variação de H_{ci} , o percentual da fase $PrFe_2$ é novamente reduzido. Isto também confirma, como no caso anterior de resfriamento rápido para a temperatura ambiente, que a fase $PrFe_2$ tende a desaparecer em temperaturas mais elevadas.

Como pode ser visto, não existe uma mudança substancial no produto de energia máximo e na remanência com este tratamento térmico, os quais persistem em ficar próximos ao valor médio das 6 amostras. Como esperado, H_{ci} para os corpos de prova homogeneizados, resfriados lentamente e então tratados posteriormente em 800°C por 2 horas aproxima-se de H_{ci}^* (valor médio, linha tracejada) dos corpos de prova homogeneizados e resfriados rapidamente para a temperatura ambiente, fig.36. As comparações entre as médias dos valores da coercividade intrínseca e do produto de energia máximo (H_{ci}^* e $(BH)^*_{máx}$) mostradas nas figs. 36 e 37 demonstram que os valores para os corpos de prova resfriados rapidamente são os melhores. Este fato não é consistente com o estudo anterior [32] e pode ser explicado pela análise dos valores das propriedades magnéticas de cada corpo individualmente. A tab. 6 mostra os valores de H_{ci} para os corpos de prova resfriados rapidamente e resfriados lentamente.

Tabela 6 - Valores de coercividades intrínsecas para amostras homogeneizadas em 1000°C por 10 horas e, então, resfriadas rapidamente ou lentamente para a temperatura ambiente. Não foi aplicado o fator de correção sobre estes valores de H_{ci} .

Amostra	H_{ci} [kOe] Resfriado Rapidamente	H_{ci} [kOe] Resfriado Lentamente
1	6,28	6,85
2	7,66	6,53
3	6,10	6,66
4	7,03	7,01
5	7,40	5,67
6	6,44	5,78
Média	6,81	6,42

Se os valores individuais são considerados, por exemplo, o H_{ci} do corpo 3 resfriado rapidamente (6,10 kOe) e do corpo 4 resfriado lentamente (7,01 KOe), pode-se dizer que os melhores resultados são para os corpos de prova resfriados lentamente. Entretanto, quando a média dos 6 corpos de prova é considerada, o oposto é verdade, isto é, os melhores resultados são obtidos nos corpos de prova resfriados rapidamente para a temperatura ambiente.

A fig. 38 mostra a variação das propriedades magnéticas, com a temperatura de tratamento térmico, para um corpo individual que foi homogeneizado e resfriado rapidamente para a temperatura ambiente.

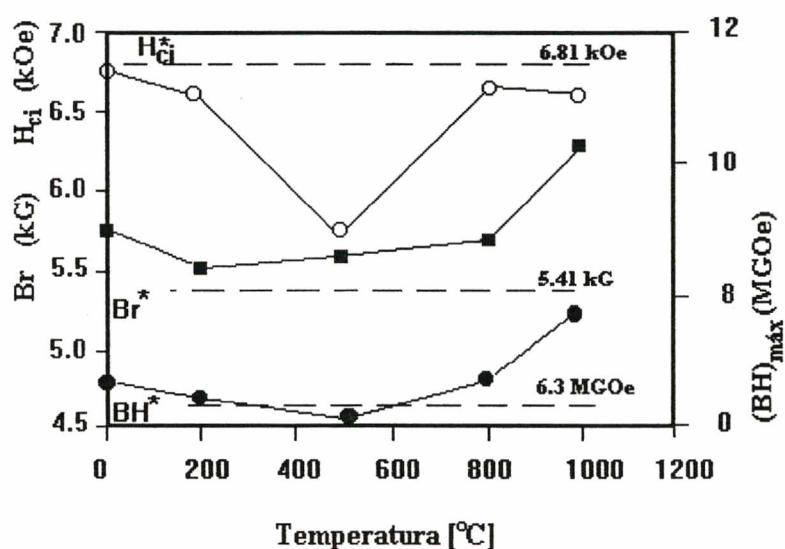


Figura 38 - Variação de H_{ci} , B_r e $(BH)_{max}$ com a temperatura de um posterior tratamento térmico para a liga (A). Uma única amostra foi homogeneizada em 1000°C por 10 horas e **resfriada rapidamente** para a temperatura ambiente (foi usado um fator de correção). A amostra foi, então, tratada termicamente em temperaturas diferentes por 2 horas e resfriada rapidamente para a temperatura ambiente. As linhas tracejadas representam as médias para as 6 amostras antes dos tratamentos térmicos.

Neste caso, cada tratamento foi sobreposto ao anterior, isto é, quando a amostra foi tratada termicamente a 1000°C por 2 horas, ela já havia sido tratada em 800°C por 2 horas, em 500°C por 2 horas e 200°C também por 2 horas (total de 8 horas de tratamento térmico em diferentes temperaturas em uma única amostra). Desta forma, este foi um tratamento em cascata, em que o último tratamento térmico é uma sobreposição dos resultados

prévios. O ponto de partida da fig.38, que significa que a amostra foi homogeneizada em 1000°C por 10 horas e então resfriada rapidamente para a temperatura ambiente, está representado pelo ponto zero no gráfico. Este procedimento foi adotado de maneira a confirmar as variações das propriedades magnéticas com os tratamentos térmicos, ou seja, a anular as variações das propriedades do próprio lingote homogeneizado e confirmar as variações dos posteriores tratamentos térmicos. Como pode ser visto, a variação de todas as propriedades magnéticas está de acordo com as mostradas anteriormente na fig.36.

A fig. 39 mostra as propriedades magnéticas da liga (B) $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ após a homogeneização em 1000°C por 10 horas, em vácuo, resfriamento rápido para a temperatura ambiente e um posterior tratamento térmico em várias temperaturas. A não ser por um aumento na remanência e produto de energia máximo, em 300°C, não houve mudanças significativas nas propriedades.

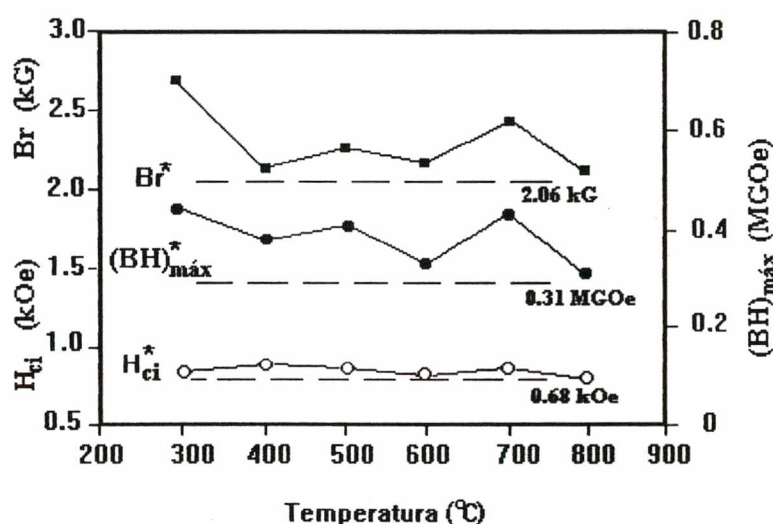


Figura 39 - Variação de H_{ci} , B_r e $(BH)_{\text{máx}}$ com a temperatura de um posterior tratamento térmico para a liga (B). Todos os corpos de prova foram homogeneizados em 1000°C por 10 horas e **resfriados rapidamente** para a temperatura ambiente. Cada corpo foi, então, tratado termicamente em várias temperaturas e depois resfriado rapidamente para a temperatura ambiente. Foi aplicado um fator de correção para cada amostra e as linhas tracejadas representam as médias antes da série de tratamentos térmicos em várias temperaturas.

A fig. 40 mostra as propriedades magnéticas da liga (B) $\text{Pr}_{17,5}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ após a homogeneização em 1000°C por 10 horas, em vácuo, resfriamento lento para a temperatura ambiente e posterior tratamento térmico em várias temperaturas. Como pode ser visto, houve algumas variações nas propriedades magnéticas com estes tratamentos térmicos na faixa de temperaturas entre 500°C e 700°C , porém os valores das propriedades são bastante baixos para essa liga. A comparação entre as figs. 39 e 40 mostra que os melhores resultados são obtidos com resfriamentos lentos.

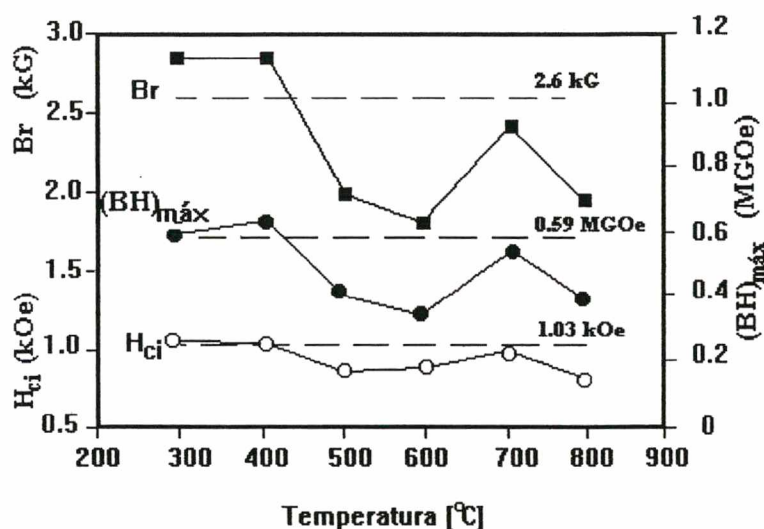
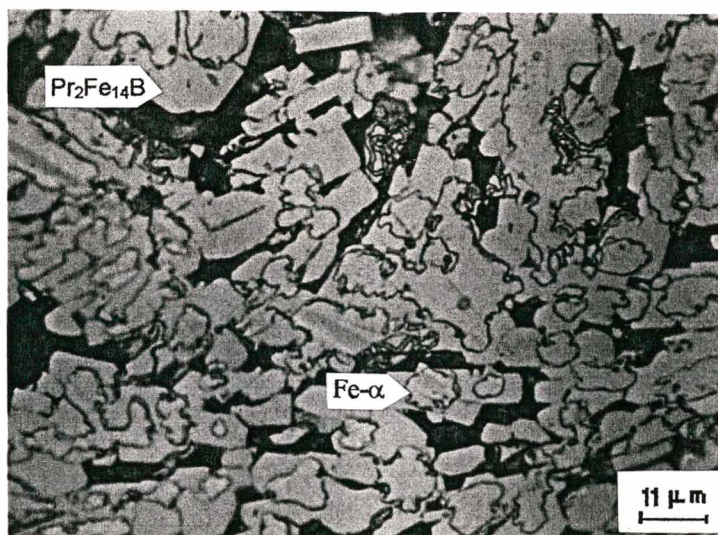


Figura 40 - Variação de H_{ci} , B_r e $(BH)_{\text{máx}}$ com a temperatura de um posterior tratamento térmico para a liga (B). Todos os 6 corpos de prova foram homogeneizados em 1000°C e **resfriados lentamente** para a temperatura ambiente. Cada amostra foi tratada termicamente em uma temperatura diferente e resfriada rapidamente para a temperatura ambiente. Foi utilizado um fator de correção para cada amostra e as linhas tracejadas representam as médias antes dos tratamentos térmicos.

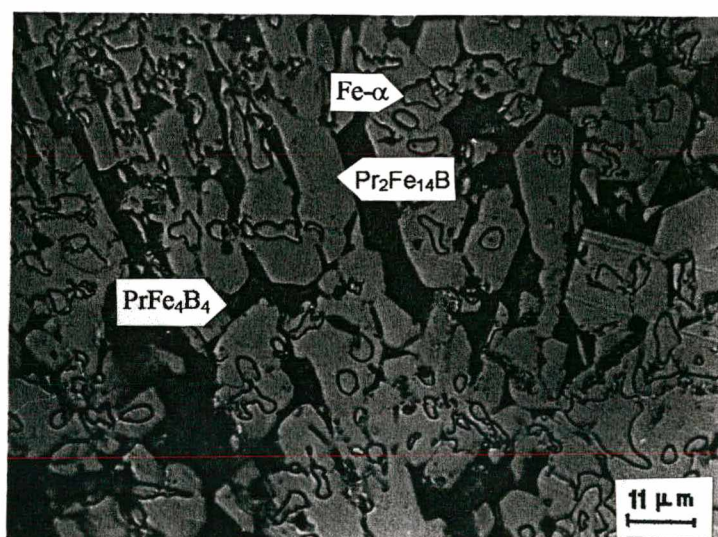
7.1.2. Correlação das Propriedades Magnéticas com a Microestrutura

A microestrutura das amostras da liga (A) e (B) no estado fundido e após o tratamento térmico em 1000°C por 10 horas, em vácuo, com resfriamento rápido e lento para a temperatura ambiente é mostrado nas figs. 41 (a), (b), (c), (d), (e) e (f).

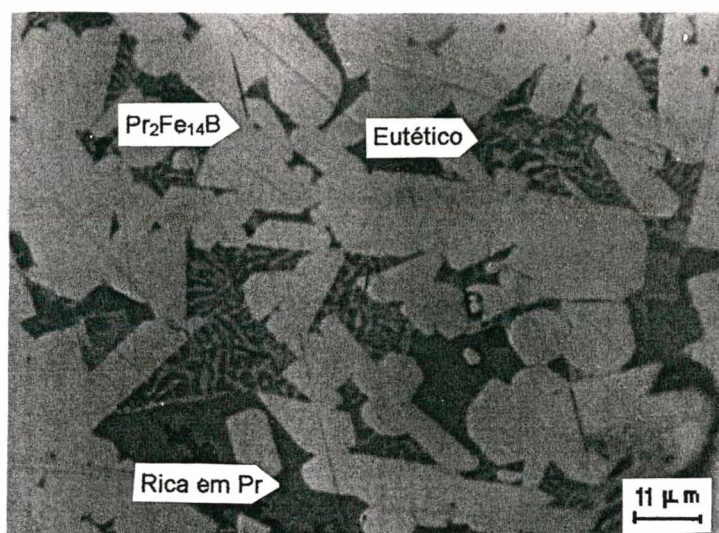
As figs. 41 (a) e (b) mostram as microestruturas das ligas (A) e (B) no estado fundido. A microestrutura da liga (A), fig. 41 (a), consiste de uma matriz dura, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, região rica em praseodímio em contorno de grão e ferro livre dentro da fase matriz. A liga (B), fig. 41 (b), apresenta quatro fases na microestrutura: a fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, região rica em praseodímio em contorno de grão, a fase rica em boro (PrFe_4B_4) e ferro livre dentro da fase matriz.



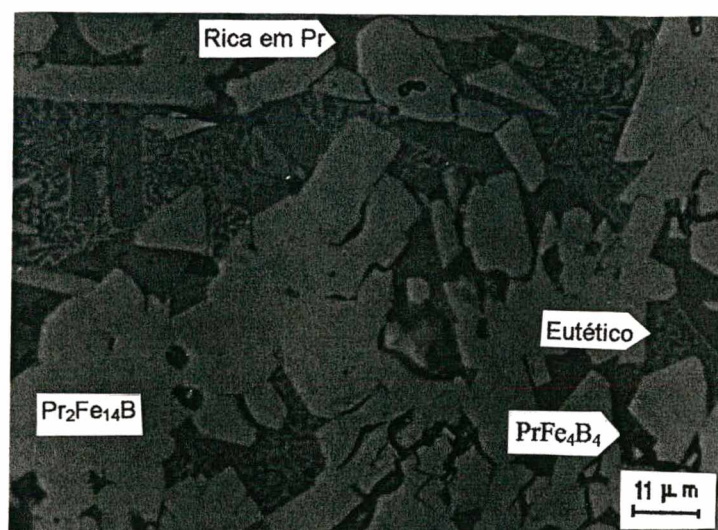
(a)



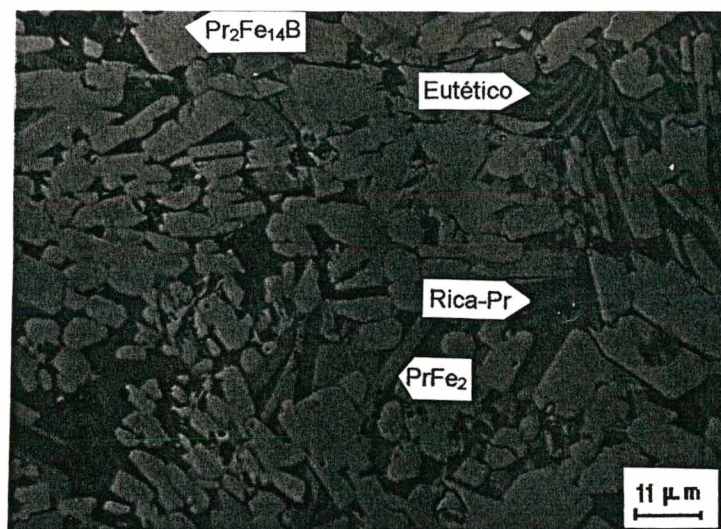
(b)



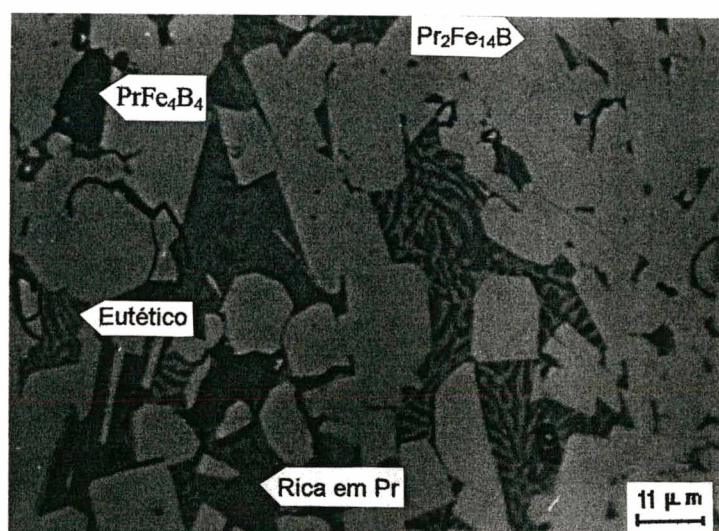
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 41 - Microestruturas das ligas $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ (liga-A) e $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ (liga-B) em várias condições: (a) liga (A) no estado fundido e (b) liga (B) no estado fundido, ambas atacadas em nital 2% por 5 segundos; (c) liga (A) tratada termicamente em 1000°C por 10 horas e **resfriamento rápido** para a temperatura ambiente e (d) liga (B) nas mesmas condições acima; (e) liga (A) tratada termicamente em 1000°C por 10 horas e **resfriamento lento** para a temperatura ambiente e (f) liga (B) nas mesmas condições acima.

A análise dessas micrografias evidencia que a liga (A) contém uma maior quantidade de fase rica no elemento terra-rara em contorno de grão e, ainda, apresenta tamanhos de grão menores quando comparada à liga (B). As figs. (a) e (b) foram atacadas em nital 2% por 5 segundos já que o Fe- α (ferrita), por possuir uma estrutura cúbica, não é oticamente ativo.

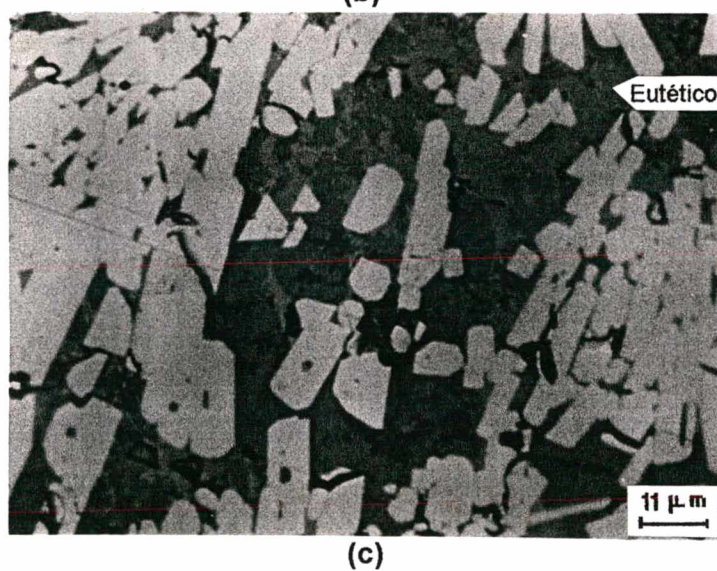
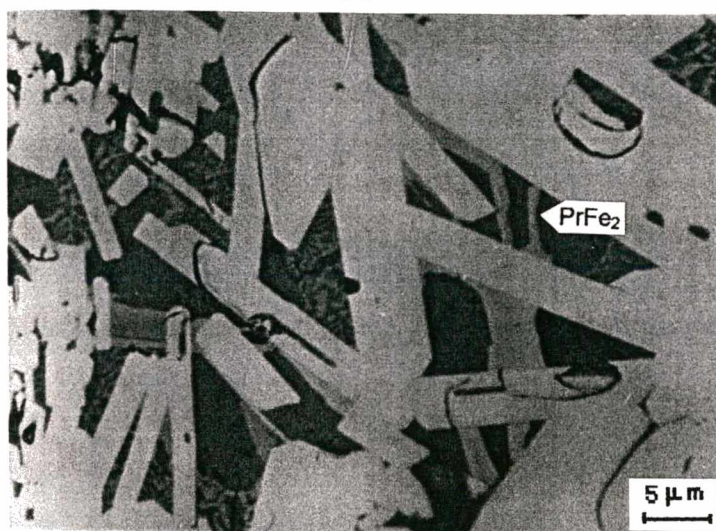
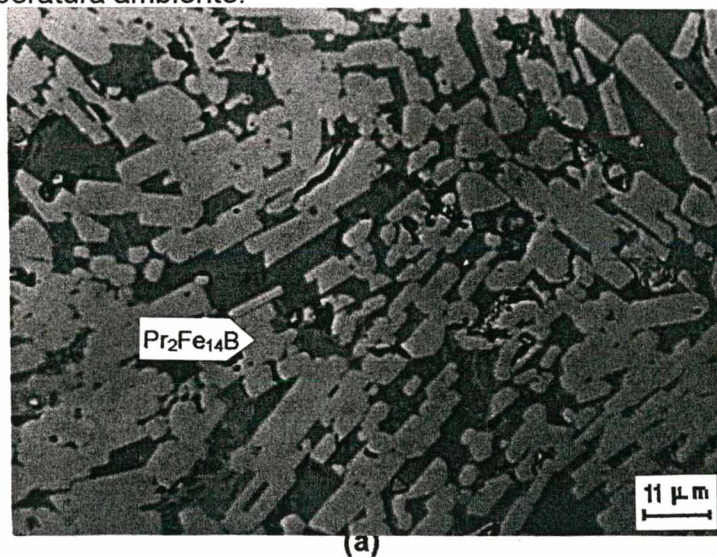
As figs. 41 (c) a (f) mostram que o efeito do tratamento térmico em 1000°C por 10 horas e resfriamento rápido ou lento para a temperatura ambiente foram eficazes para a remoção do ferro livre existente dentro dos grãos da fase matriz e ocasionaram, também, mudanças na fase em contorno de grão (rica em praseodímio). Para a condição de resfriamento rápido para a temperatura ambiente, a região em contorno de grão da liga (A) consiste basicamente de dendritas primárias ricas em Pr e um fino eutético à base de cobre, fig. 41 (c). Já para a condição de resfriamento lento para a temperatura ambiente observa-se, para a liga (A), a formação de um eutético mais grosseiro e mais bem definido, bem como a presença de uma fase cinza (PrFe₂) de forma irregular precipitada na fase rica em praseodímio, fig. 41 (e).

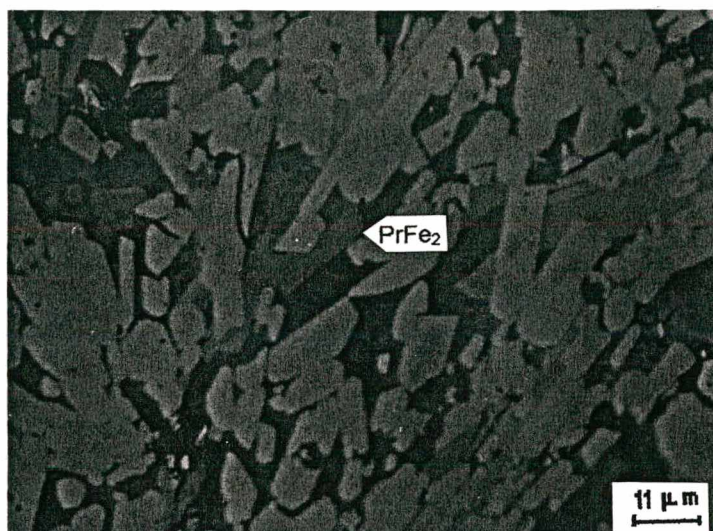
Para a liga (B) em ambas as condições, resfriamento rápido e lento para a temperatura ambiente, o eutético coexiste com a fase rica em Pr em contorno de grão e a fase rica em boro (PrFe₄B₄), figs. 41 (d) e (f) respectivamente, porém apresentando uma estrutura eutética mais fina e mais bem definida para a condição de resfriamento rápido.

Outro fato observado nas análises por microscopia ótica é que a morfologia das regiões em contorno de grão no estado fundido parece ser bastante similar nas regiões em contorno de grão para os materiais após os tratamentos térmicos e resfriamentos rápidos impostos à liga (A) e resfriamentos rápidos e lentos para a liga (B). As micrografias (a) e (b) não mostram os detalhes devido ao ataque químico.

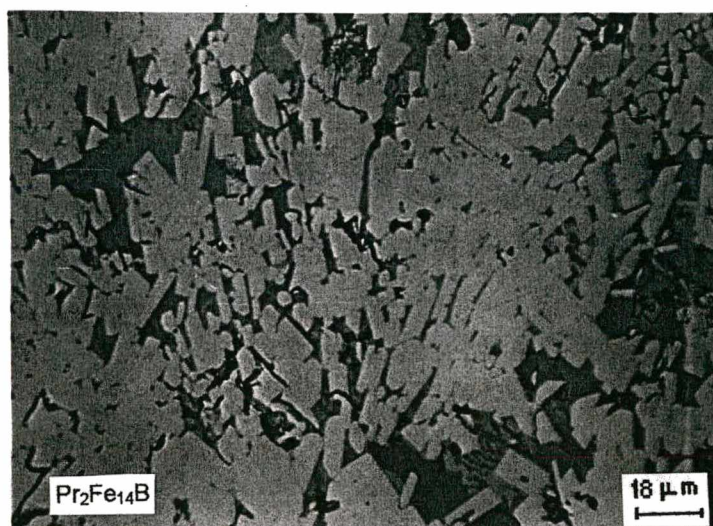
Estudos microestruturais foram ainda efetuados para comprovar a presença da fase PrFe₂ nas amostras da liga (A) tratadas em 400°C, 500°C e 600°C (pontos de interesse com base nas propriedades magnéticas obtidas, fig. 36, e resfriadas rapidamente. Já para as condições de resfriamento lento, fig. 37, estudos microestruturais mostraram-se elucidativos nas amostras tratadas em 500°C e 700°C da liga (A). A liga (B) não mereceu um estudo mais detalhado visto que as propriedades magnéticas por ela apresentadas foram bastante baixas e esta não apresentou uma degradação significativa das propriedades magnéticas com a segunda série de tratamentos térmicos. As figs. 42 (a), (b), (c), (d), e (e) mostram, respectivamente, as microestruturas da liga (A) nos pontos acima mencionados.

As figs. 42 (a), (b) e (c) mostram as mudanças microestruturais que promoveram as variações na coercividade intrínseca após a série de tratamentos térmicos e resfriamento rápido para a temperatura ambiente.





(d)



(e)

Figura 42 - Microestruturas da liga $\text{Pr}_{20.5}\text{Fe}_{73.8}\text{B}_{3.7}\text{Cu}_2$ (liga-A) nas condições: (a) tratada termicamente em 1000°C por 10 horas e **resfriada rapidamente** para a temperatura ambiente, seguida de um posterior tratamento em 400°C por 2 horas, e novo **resfriamento rápido** para a temperatura ambiente, (b) tratamento idem ao anterior, porém com o segundo tratamento térmico em 500°C e (c) tratamento idem ao anterior, porém com o segundo tratamento térmico em 600°C . (d) tratada termicamente em 1000°C por 10 horas e **resfriada lentamente** para a temperatura ambiente, seguida de um posterior tratamento em 500°C por 2 horas, e novo **resfriamento rápido** para a temperatura ambiente, (e) tratamento idem ao anterior, porém com o segundo tratamento térmico em 700°C .

Observa-se claramente nesta série de micrografias que a fase PrFe_2 deve ser a responsável pela queda da coercividade do material, visto que o tratamento térmico na temperatura de 500°C , que apenas está acima da temperatura de fusão do eutético, ocasiona uma degradação da coercividade justamente no ponto em que se observou a formação dessa fase. Por outro lado, o produto de energia máximo e a remanência não foram afetados significativamente pela presença da fase 1 : 2. Observou-se, também, uma perda da definição do eutético com o segundo tratamento térmico em temperaturas mais elevadas, 600°C .

O efeito prejudicial da fase PrFe_2 sobre a coercividade intrínseca é confirmado pelas figs. 42 (d) e (e) com resfriamento lento para a temperatura ambiente, para a qual novamente se observou que o tratamento em 500°C promove a formação da fase 1 : 2, fornecendo, conseqüentemente, um valor de coercividade mais baixo do que a amostra tratada em 700°C , para a qual não se observou a fase 1 : 2. Novamente as demais propriedades magnéticas não foram significativamente afetadas por esse segundo tratamento térmico e parece, portanto, ser correto afirmar que a fase PrFe_2 tem características de degradar a coercividade do material fundido.

Um aspecto marcante observado foi a presença mais acentuada da fase PrFe_2 para a condição de resfriamento lento para a temperatura ambiente, fato este confirmado pelos menores valores de coercividade intrínseca obtidos para essa condição, vide figs. 36 e 37. Estes dados não coincidem com os resultados obtidos por Kwon e seus colaboradores [32], o que pode ser explicado, como já exposto na tab. 6, pelo fato da utilização de apenas uma amostra para a investigação por aquele pesquisador. Desta forma a condição proposta naquele trabalho, de um melhor alisamento da superfície de contorno de grão da fase matriz durante o resfriamento lento, o que reduziria os sítios de nucleação de domínios reversos, pode estar sendo suplantada pela maior presença da fase 1:2 para essa condição. Por outro lado, a maior presença de irregularidades em contorno de grão da fase matriz para a condição de resfriamento rápido para a temperatura ambiente, porém, com uma presença menos pronunciada da fase 1:2, como vimos detrimental para as propriedades magnéticas, pode ser o fator mais importante que controla o processo.

7.1.3. Conclusões

Com este trabalho, confirmou-se que um tratamento térmico posterior à homogeneização em 500°C não é benéfico para a coercividade intrínseca da liga (A) no estado fundido, em ambas as condições, resfriada rapidamente e resfriada lentamente, e

indiferente para a liga (B), na condição de resfriamento rápido. Temperaturas acima de 500°C, como vimos, melhoram a coercividade da liga (A). Para ambos os casos um acréscimo não esperado da remanência e, conseqüentemente, do produto de energia máximo, foi observado para as ligas (A) e (B) em 300°C, para as condições de resfriamento rápido. Já uma recuperação em H_{ci} pode ser observada nas condições de resfriamento lento, para a liga (A) e (B), se um posterior tratamento térmico for efetuado em temperaturas elevadas (em torno de 700°C) e seguido de resfriamento rápido. Para a liga (B) não se observou a presença da fase $PrFe_2$ para nenhuma condição de estudo do presente trabalho, porém houve a eliminação de ferro livre com o tratamento em alta temperatura, fato este também válido para a liga (A). Ainda, para a liga (A) o resfriamento lento para a temperatura ambiente, após o tratamento em 500 °C, mostrou um maior percentual da fase 1:2 com relação ao resfriamento rápido.

As propriedades magnéticas, em média, mostraram-se melhores para a liga (A) e esse fato foi atribuído ao menor tamanho de grão e à melhor distribuição da fase rica no elemento terra-rara em contorno de grão dessa liga e, portanto, ao melhor isolamento dos grãos magnéticos duros.

7.2. Forjamento Rotatório a Frio

Materiais magneticamente duros anisotrópicos foram produzidos pelo processo de forjamento rotatório a frio a partir da liga fundida na composição $Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$. O processo é dito a frio porque a operação leva apenas alguns segundos e a própria máquina funciona como um trocador de calor, ocasionando um aquecimento mínimo na amostra. As operações de forjamento foram efetuadas na temperatura ambiente em uma atmosfera de gás inerte (argônio). Ao contrário da rotina de metalurgia do pó convencional, o alinhamento magnético, necessário para se obter boas propriedades magnéticas, é obtido por deformação mecânica durante o processo de forjamento, ao invés de alinhamento das partículas pela passagem de um campo magnético quando o material ainda se encontra na forma de pó. A liga fundida de partida foi triturada antes de se alimentar a cavidade da máquina de forjamento rotatório.

7.2.1 Estudo das Propriedades Magnéticas e Microestrutura

A dependência entre H_{ci} , B_r e $(BH)_{max}$ com a pressão exercida pela ferramenta girante durante o processo de forjamento rotatório é mostrada na fig. 43. Após o processo de forjamento as amostras foram tratadas termicamente em 1000°C por 5 horas (para a homogeneização do material), em vácuo, e resfriadas rapidamente para a temperatura ambiente. As densidades obtidas ficaram na faixa de 80 a 90% da teórica (baseada na densidade da liga fundida) para as pressões de 30 a 70 bar utilizadas no presente trabalho.

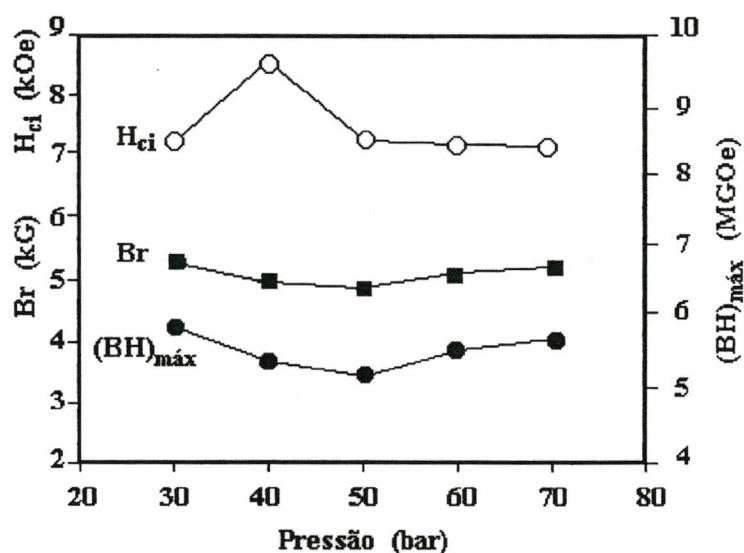


Figura 43 - Variação das propriedades magnéticas após um tratamento térmico em 1000°C por 5 horas para amostras produzidas por forjamento rotatório a frio, a partir de liga fundida na composição $Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$, em função da pressão exercida pela ferramenta de forjamento rotativa.

A análise geral dos resultados mostrou que esse processamento não promoveu um alinhamento significativo na textura do material, já que às propriedades magnéticas não foram melhoradas significativamente em relação às propriedades que já se havia obtido para a liga fundida após os tratamentos térmicos no estudo anterior. Naquele estudo já se obtinham valores médios de $H_{ci} = 6,81$ kOe, $B_r = 5,41$ kG e $(BH)_{max} = 6,30$ MGoe para a

liga fundida, fig.36, valores estes bastante próximos aos da fig. 43. Segundo Rowlinson et al. [28], esse processo pode fornecer melhores resultados quando se parte de fitas isotrópicas produzidas por solidificação rápida, em que os resultados das propriedades magnéticas sugeriram algum alinhamento magnético durante o processo. Por outro lado, as baixas densidades alcançadas nesse trabalho podem explicar as baixas propriedades obtidas, visto que Rowlinson e seus colaboradores, trabalhando com uma liga de Nd-Fe-B, somente conseguiram boas remanências, fator indicativo de alinhamento magnético, para densidades bastante próximas à teórica. Ainda, para a pressão de 40 bar observou-se um acréscimo anormal de H_{ci} ; esse fato pode ser atribuído, conforme observado anteriormente, às variações de propriedades inerentes ao próprio lingote da liga fundida.

A fig.44 mostra a microestrutura para a amostra forjada na pressão de 60 bar e tratada termicamente em vácuo na temperatura de 1000°C por 5 horas com subsequente resfriamento rápido para a temperatura ambiente. Sabe-se que os grãos da liga em estudo apresentam uma forma alongada e chata, proveniente do processo de solidificação direcional da liga, e que os mesmos possuem o eixo de fácil magnetização, eixo C, orientado perpendicularmente à dimensão chata, ou seja, perpendicularmente à superfície plana dos grãos.

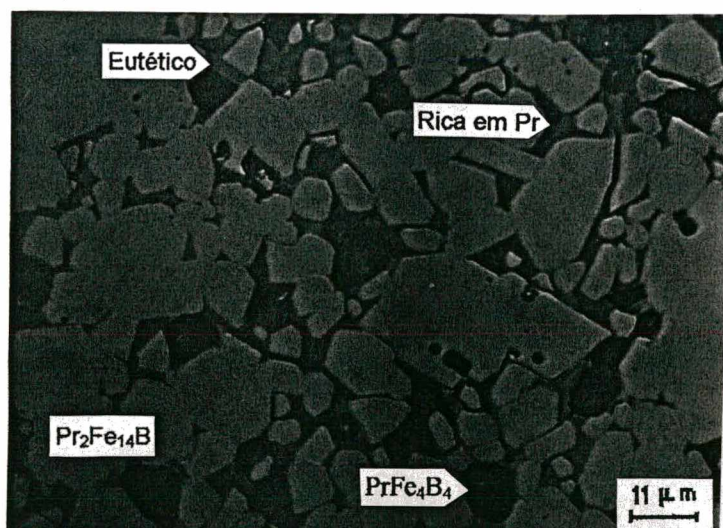


Figura 44 - Microestrutura do material magneticamente duro após um tratamento térmico em 1000°C por 5 horas com subsequente resfriamento rápido para a temperatura ambiente produzido por forjamento rotatório a frio na pressão de 60 bar.

Essa micrografia mostra uma orientação aleatória dos grãos da fase dura e esse fato, somado ao grande percentual da fase rica em boro (PrFe_4B_4) apresentado pela amostra, provavelmente são os fatores responsáveis pelas pobres propriedades

magnéticas proporcionadas por esse processo. Outro fato detrimental observado é o elevado tamanho de grão apresentado pelo material, indicando que não se obteve um refino de grão da liga fundida durante o processo.

A fig. 45 mostra as propriedades magnéticas obtidas após uma série de tratamentos térmicos em vácuo, posteriores ao forjamento e tratamento de homogeneização do material em várias temperaturas por 3 horas e resfriamento rápido para a temperatura ambiente. Para o presente estudo utilizou-se uma pressão de 60 bar (visando mais elevadas densidades) para o forjamento rotatório e uma amostra distinta foi utilizada para cada tratamento térmico. Esse gráfico sugere que a segunda série de tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas, 650 e 750°C, tende a melhorar a coercividade intrínseca. Isto se deve, provavelmente, à melhor distribuição da fase rica em praseodímio, já que são temperaturas justamente acima da formação do eutético, com conseqüente melhoria no isolamento dos grãos magnéticos duros da fase matriz. Para as demais temperaturas a coercividade se manteve nos patamares normais do experimento anterior, aproximadamente 7,5 kOe. Com relação a B_r e $(BH)_{\max}$, os mesmos apresentaram basicamente os mesmos valores obtidos para a liga fundida da fig.36, ou seja, novamente não houve indícios de alinhamento magnético.

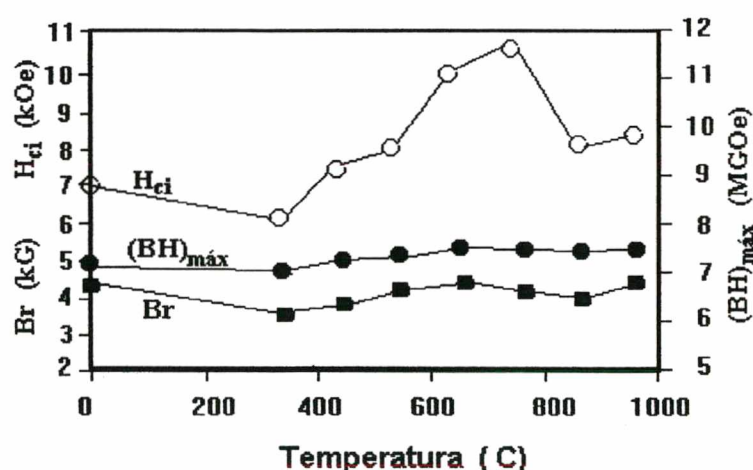


Figura 45 - Variação das propriedades magnéticas de amostras produzidas por forjamento rotatório a frio na pressão de 60 bar em função da temperatura de um posterior tratamento térmico em várias temperaturas e resfriamento rápido para a temperatura ambiente. Uma amostra distinta foi utilizada para cada tratamento térmico.

7.2.2 Conclusões

Embora o processo de forjamento rotatório a frio seja bastante simples e econômico não se obtiveram indícios de alinhamento magnético quando se trabalhou com a liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, o que se refletiu nas pobres propriedades magnéticas obtidas. Também, a elevada quantidade da fase rica em boro (PrFe_4B_4) formada após esse processamento sem dúvida contribuiu para esses baixos valores das propriedades magnéticas. Esse processo pode proporcionar bons resultados quando se utilizam fitas isotrópicas produzidas por solidificação rápida, que já apresentam um pequeno tamanho de grão, inerente ao processo e, segundo Rowlinson [28], consegue-se, para altas densidades, um alinhamento significativo na textura do material. Já no presente trabalho, utilizando-se liga produzida por fundição, não se observou um refino de grão significativo após o processo, com relação ao tamanho de grão de partida da liga fundida.

7.3. Forjamento Uniaxial a Quente

Materiais magneticamente duros anisotrópicos foram produzidos, ainda na presente pesquisa, por forjamento uniaxial a quente a partir de ligas fundidas de TR-Fe-B-Cu, onde TR: Pr, Nd. Os materiais forjados uniaxialmente em temperatura relativamente baixa, a partir de liga fundida na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, apresentaram coercividades intrínsecas maiores do que 21 kOe após uma série de tratamentos térmicos padronizados em vácuo. Esses tratamentos padronizados consistem, basicamente, de um primeiro tratamento em 1000°C por 5 horas com resfriamento rápido para a temperatura ambiente seguido de um tratamento subsequente em 500°C por 3 horas e novo resfriamento rápido para a temperatura ambiente. Foram empregadas taxas de deformação ($\dot{\epsilon}$) de $2,7 \times 10^{-2}$ a $3,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, percentuais de deformação (ϵ) de 80 a 90% e temperaturas de forjamento uniaxial de 650 a 810°C. O desvio da composição original, ocasionado pela expulsão da fase rica no elemento terra-rara durante o forjamento uniaxial, foi anulado pelo encapsulamento das amostras em um cilindro de cobre. Efetuou-se, ainda, uma investigação das propriedades magnéticas de materiais magneticamente duros forjados uniaxialmente a quente a partir de liga fundida na composição $\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, quando se obteve um moderado produto de energia máximo de 13,7 MGOe.

7.3.1 Estudo das Propriedades Magnéticas e Correlação com a Microestrutura

Em trabalhos anteriores [29,33,35] as ligas fundidas, $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ e $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{78,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ foram prensadas uniaxialmente a quente, em torno de 1000°C , para a produção de materiais magneticamente duros com boas propriedades magnéticas. Recentemente, entretanto, foi mostrado que ímãs permanentes produzidos por forjamento uniaxial a quente a partir de liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, alcançaram ótimas propriedades magnéticas em mais baixas temperaturas de forjamento (900°C) [30]. Nos trabalhos anteriores [29-30,33,35], durante o trabalho a quente em configuração aberta, observou-se uma perda da fase rica em praseodímio, e conseqüentemente um desvio da composição química original. No presente trabalho, os materiais forjados uniaxialmente a partir de liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, foram produzidos na temperatura de 750°C e utilizou-se de um cilindro de cobre envolvendo o lingote para reduzir o efeito do desvio da composição química, promovendo um encapsulamento da liga (construção parcial). Neste trabalho utilizou-se uma faixa de taxas de deformação e percentuais de deformação, analisando-se a influência das mesmas sobre as propriedades magnéticas finais do material forjado; para tanto produziram-se amostras de $8 \times 8 \times 5 \text{ mm}^3$, comparáveis às dimensões dos ímãs permanentes de escala comercial, fato este inédito até a presente data. Já o grau de alinhamento obtido durante o forjamento foi investigado por comparação das remanências dos materiais magneticamente duros forjados com aquelas obtidas para as ligas fundidas. A remanência dos materiais magneticamente duros fundidos, utilizada como referência para avaliação do grau de alinhamento dos ímãs permanentes forjados, foi obtida após um tratamento térmico de homogeneização do lingote fundido. Esse tratamento foi efetuado sob vácuo em 1000°C por 10 horas seguido de resfriamento rápido para a temperatura ambiente.

Em adição, no presente trabalho, produziram-se materiais magneticamente duros por forjamento uniaxial a quente a partir de liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, em uma faixa de temperaturas (650 a 810°C), para determinar qual a influência da temperatura de forjamento sobre a remanência. Para este estudo foram utilizados parâmetros fixos e otimizados, oriundos do estudo anterior, em 750°C , e de tratamentos térmicos já mencionados. Neste trabalho forjaram-se, ainda, amostras a partir das seguintes composições da liga fundida: $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ (primeira composição utilizada por Shimoda et al. [29,33], $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, $\text{Pr}_{19,5}\text{Fe}_{74,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ e $\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$.

a) Materiais magneticamente duros Forjados Uniaxialmente na Temperatura de 750°C

A tab.7 mostra as propriedades magnéticas obtidas em amostras cortadas aleatoriamente de várias regiões do lingote homogeneizado em 1000°C. Antes da homogeneização, a liga fundida ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) apresentou propriedades magnéticas muito pobres. Como pode ser visto, variações significativas na coercividade intrínseca foram observadas nas diferentes regiões do lingote, entretanto, a remanência foi pouco afetada. Os baixos valores de H_{ci} aqui obtidos, comparados ao trabalho anterior [57], podem ser atribuídos às diferentes condições de solidificação utilizadas durante a fundição da liga. A remanência média (5.64 kG) encontrada neste trabalho é também menor que aquela previamente descrita nos estudos de solidificação direcional (7.2 kG [19] e 7.1 kG [34]), já que estes eram valores máximos (picos) para a condição particular de solidificação, e também devido às pequenas variações na composição da liga [34]. Esta remanência média será utilizada, mais tarde, neste trabalho, como valor de referência para estimar o grau aproximado de alinhamento obtido durante o forjamento uniaxial a quente, uma vez que amostras produzidas com esta liga serão amplamente estudadas ao longo desta pesquisa.

Tabela 7 - Valores de remanência, produto de energia máximo e coercividade intrínseca para amostras tratadas termicamente em 1000°C por 10 horas e **resfriadas rapidamente** para a temperatura ambiente (as medidas foram efetuadas perpendicularmente à direção de crescimento dos grãos durante a solidificação direcional da liga).

Amostra	Br (kG)	(BH) _{max} (MGOe)	H _{ci} (kOe)
1	5,67	6,30	6,28
2	6,20	7,70	7,66
3	5,65	5,94	6,10
4	5,29	5,59	7,03
5	5,47	6,03	7,40
6	5,58	6,10	6,44
Média	5,64	6,28	6,81

A fig. 46 mostra as variações das propriedades magnéticas de amostras forjadas uniaxialmente em 750°C a partir de liga fundida ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) e tratadas termicamente em função do percentual de deformação, para uma taxa de deformação fixa de $8.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. A coercividade intrínseca aumenta continuamente de 80 para 84% de deformação, quando alcança um valor máximo de 21,5 kOe; em seguida, quando o

percentual de deformação é novamente aumentado, o H_{ci} diminui gradativamente até aproximadamente 18 kOe. Já a remanência e o produto de energia máximo seguem uma mesma tendência geral, com o aumento do percentual de deformação apresentando os valores mais elevados em torno de 82%. A remanência média (de 80 a 90 %) é de 8.32 kG e quando a comparação é feita com a remanência média das ligas fundidas e homogeneizadas, obtemos um aumento médio, pela equação a seguir, no grau de alinhamento ($\Theta_{\text{médio}}$) de 47,5%.

$$\Theta_{\text{médio}} = Br_{\text{forjado}} - Br_{\text{fundido}} / Br_{\text{fundido}} \quad (7.1)$$

A coercividade intrínseca obtida, 21,5 kOe, é mais elevada que para materiais magneticamente duros sinterizados a partir de liga na presente composição, ~ 20 kOe [58], e consideravelmente mais elevada que os valores publicados recentemente [59], de 18 kOe para os prensados a quente a partir da liga $Pr_{17}Fe_{76,5}B_5Cu_{1,5}$, usando um tubo de ferro envolvendo o corpo de prova. Já os materiais magneticamente duros prensados a quente usando um anel de aço carbono apresentaram apenas coercividades na faixa de 14 kOe [60].

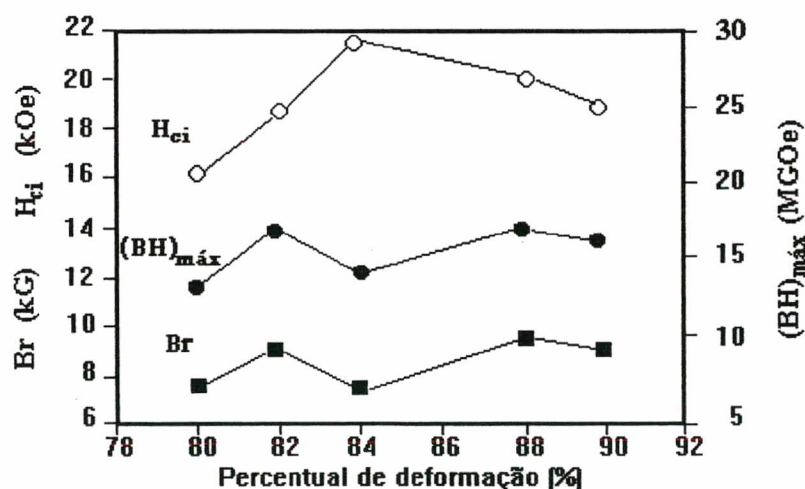


Figura 46 - Variações das propriedades magnéticas de materiais magneticamente duros forjados em 750°C ($Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$) e tratados termicamente (1000°C/5horas + 500°C/3horas) em função do percentual de deformação para uma taxa de deformação fixa de $8.0 \times 10^{-2} s^{-1}$.

As variações nas propriedades magnéticas dos materiais forjados uniaxialmente no presente trabalho ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) e tratados termicamente em função da taxa de deformação, para um percentual de deformação constante de 80%, são mostradas na fig. 47. Observa-se um aumento gradativo de H_{ci} quando a taxa de deformação é elevada de $2,7 \times 10^{-2}$ para $3,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, para a qual se obteve o valor máximo de H_{ci} . Esse valor mais elevado para o H_{ci} ($\sim 18 \text{ kOe}$) é menor do que o valor $21,5 \text{ kOe}$ devido, provavelmente, ao menor percentual de deformação utilizado no forjamento dessas amostras. A remanência e o produto de energia máximo seguem uma tendência geral similar e saturam em uma taxa de deformação menor do que a coercividade intrínseca e, portanto, considerou-se empiricamente, que a taxa de deformação ótima é da ordem de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Os valores das remanências e a tendência geral de comportamento observados no presente trabalho são consistentes com aqueles previamente divulgados para materiais magneticamente duros prensados a quente a partir de liga na composição $\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{74,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ [61]. Já os mais altos valores para B_r obtidos para os materiais prensados a quente, na composição $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ [59], podem ser atribuídos à mais alta temperatura de trabalho utilizadas naquele trabalho. Em geral as densidades, medidas pelo método de Arquimedes, para os materiais forjados uniaxialmente a quente, estão em torno de 100% da densidade teórica (da liga fundida).

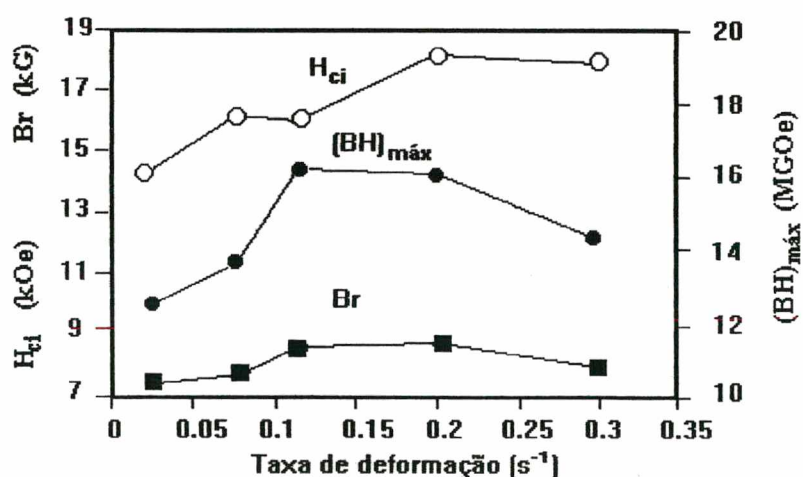


Figura 47 - Variações das propriedades magnéticas de materiais magneticamente duros forjados em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) e tratados termicamente ($1000^\circ\text{C}/5\text{horas} + 500^\circ\text{C}/3\text{horas}$) em função da taxa de deformação, para um percentual de deformação fixo de 80%.

A fig. 48 mostra a dependência das curvas de desmagnetização para os materiais forjados uniaxialmente a quente ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), processados com um percentual de deformação de 90% e uma taxa de deformação de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, com a temperatura de tratamento térmico após o forjamento em 750°C . No estado forjado (curva 1) boas propriedades magnéticas já são obtidas e após um tratamento térmico em 1000°C por 5 horas (curva 2) uma melhoria muito pequena nas propriedades magnéticas é observada; entretanto, quando um subsequente tratamento térmico em 500°C por 3 horas é realizado (curva 3), obtém-se um aumento significativo de H_{ci} . Já com relação à remanência, apenas pequenas variações foram observadas. Essas observações são consistentes com o trabalho anterior [30], o qual havia mostrado que a maior parte do ferro livre, o qual existe na liga fundida e é prejudicial às propriedades magnéticas, é removido durante o processo de forjamento uniaxial em 900°C . Assim, não se observou um aumento significativo em H_{ci} quando se promoveu o tratamento térmico em altas temperaturas nos materiais forjados em 900°C . No presente trabalho, utilizando-se uma menor temperatura de forjamento, 750°C , era esperado que uma maior quantidade de ferro livre deveria estar presente após o processo de forjamento. Entretanto, parece que este fato não ocorreu, já que apenas um

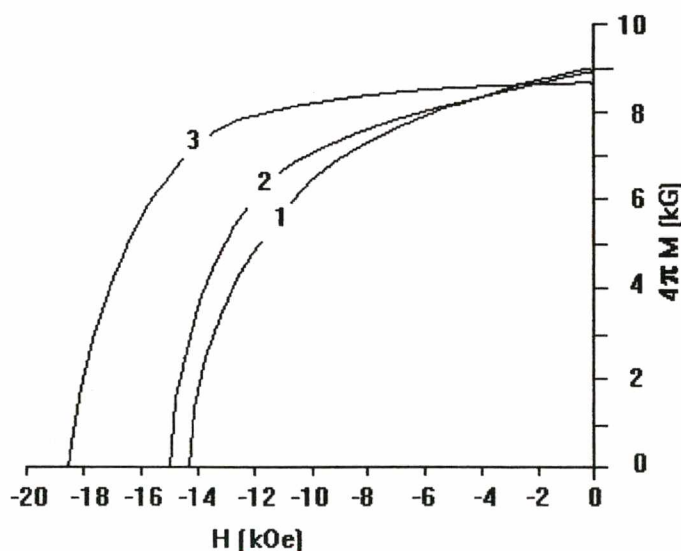
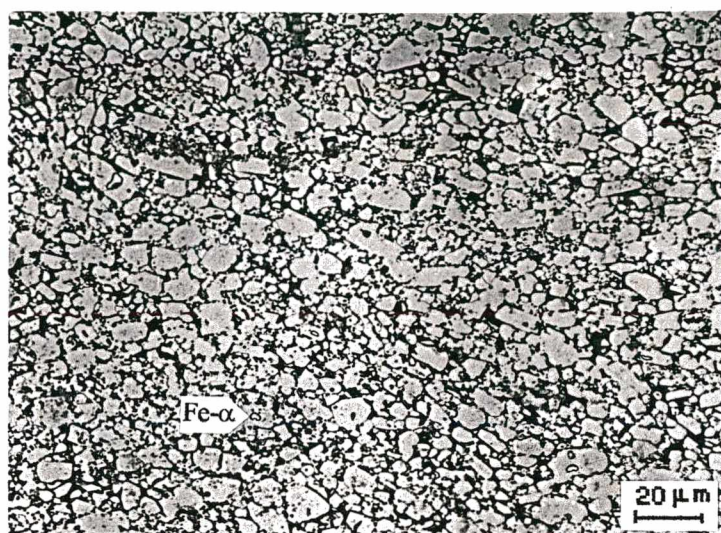


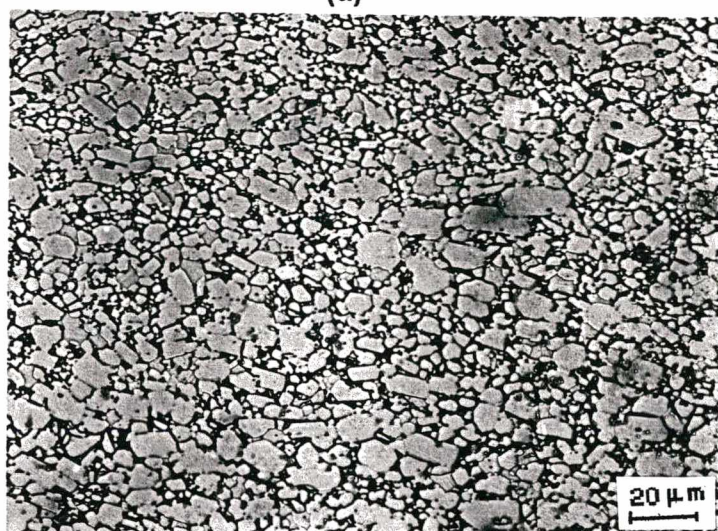
Figura 48 - Curvas de desmagnetização para o material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) processado com um percentual de deformação de 90% e uma taxa de deformação de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$: (1) no estado forjado, (2) após o tratamento térmico em 1000°C por 5 horas e (3) após o tratamento térmico em $1000^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C}$ por 3 horas.

pequeno acréscimo de H_{ci} foi obtido após o tratamento térmico em alta temperatura e quase não se observou essa variação na curva de desmagnetização. Foi também mostrado [30] que a menor temperatura de tratamento térmico, 500°C, era benéfica para as propriedades magnéticas e parece que isto é também válido para os materiais forjados em 750°C (vide melhoria obtida na curva 3 para H_{ci}). A melhoria obtida para H_{ci} com o tratamento térmico em 500°C foi atribuído por Kwon e seus colaboradores [30] à modificação no contorno de grão causada por esse tratamento térmico, o qual é somente acima do ponto eutético da fase rica no elemento terra-rara em contorno de grão.

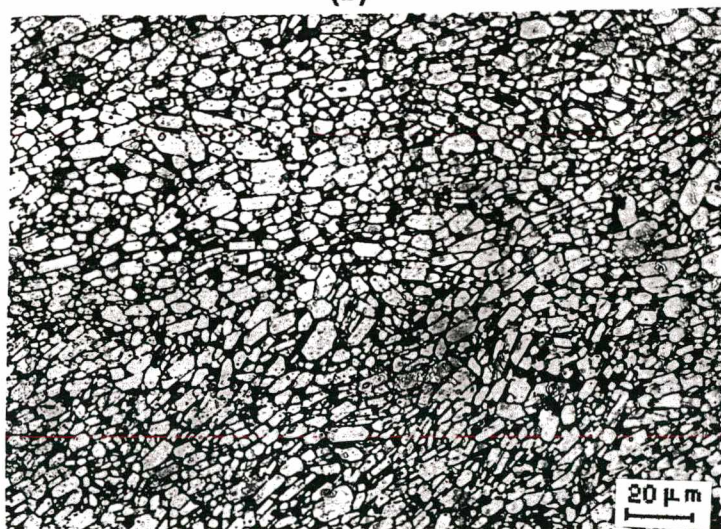
A microestrutura do material forjado a quente ($Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$) é mostrada na fig. 49 (a), e a do mesmo material após o tratamento térmico em 1000°C por 5 horas é mostrada na fig. 49 (b) (curvas de desmagnetização 1 e 2 da fig. 48). A presente amostra foi atacada, uma vez que o contraste entre as fases e contornos de grão foram mais pronunciados nesta condição. No estado forjado, este material consiste da fase matriz ($Pr_2Fe_{14}B$) e um contorno de grão mal definido. O ferro livre, que existe dentro da fase matriz da liga fundida, foi observado em pequena quantidade neste material e, após o tratamento térmico em 1000°C, o contorno de grão ficou levemente mais definido, como pode ser visto na fig. 49 (b). A comparação entre estas duas microestruturas mostrou, também, que não há uma mudança significativa durante este tratamento térmico. Este fato ratifica as propriedades magnéticas medidas para este material em ambas as condições (curvas 1 e 2 da fig. 48). A microestrutura desse material após o posterior tratamento térmico em 500°C está mostrado na fig. 49 (c). Consistente com a mudança na coercividade intrínseca, a qual aumentou substancialmente (curvas 2 e 3 da fig. 48), a microestrutura também mudou significativamente. Como pode ser visto claramente, os contornos de grão tornaram-se muito mais definidos e isto poderia indicar que o recobrimento da fase matriz com uma fase não-ferromagnética, rica em Pr, é melhorada após este tratamento térmico. Este fato deveria, com certeza, elevar H_{ci} , devido ao melhor isolamento dos grãos da fase dura ($Pr_2Fe_{14}B$). A comparação entre estas três microestruturas demonstra que não houve um significativo crescimento de grão durante os tratamentos térmicos.



(a)



(b)



(c)

Figura 49 - Micrografias óticas mostrando uma vista geral da microestrutura do material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), processado com um percentual de deformação de 90% e uma taxa de deformação de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$: (a) no estado forjado, (b) após o tratamento térmico em 1000°C por 5 horas; e (c) após o tratamento térmico em $1000^{\circ}\text{C} + 500^{\circ}\text{C}$ por 3 horas (ataque em nital 5%/1seg.).

As figs. 50 e 51 mostram as curvas de desmagnetização para os materiais ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) processados com uma taxa de deformação de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e percentuais de deformação de 88% e 84%, respectivamente. A principal diferença entre estas curvas é promovida após os tratamentos térmicos (curva 2). Em ambos os casos houve um acréscimo significativo na coercividade com a série de tratamentos térmicos ($1000 + 500^\circ\text{C}$). Com 88% de deformação é obtida remanência mais alta, enquanto que, para 84% de deformação, é encontrada uma coercividade intrínseca mais elevada. Isto é consistente com os trabalhos anteriores [33, 61], os quais mostraram que, quando o percentual de deformação é aumentado, a remanência dos materiais magneticamente duros também aumenta (provavelmente por causa do melhor alinhamento dos grãos, tomando o eixo C paralelo a direção de forjamento). Outro fato conhecido para os materiais magneticamente duros fundidos [19] e sinterizados [62,63] a partir de liga Pr-Fe-B é que a melhoria do alinhamento dos grãos leva a uma redução da coercividade, devida a um aumento de campos desmagnetizantes internos. Isto parece também ser o caso para os materiais forjados uniaxialmente, uma vez que a coercividade intrínseca é maior no material processado com 84% de deformação, para o qual um alinhamento de grãos mais pobre é esperado [61], do que no mesmo material forjado com 88% de deformação.

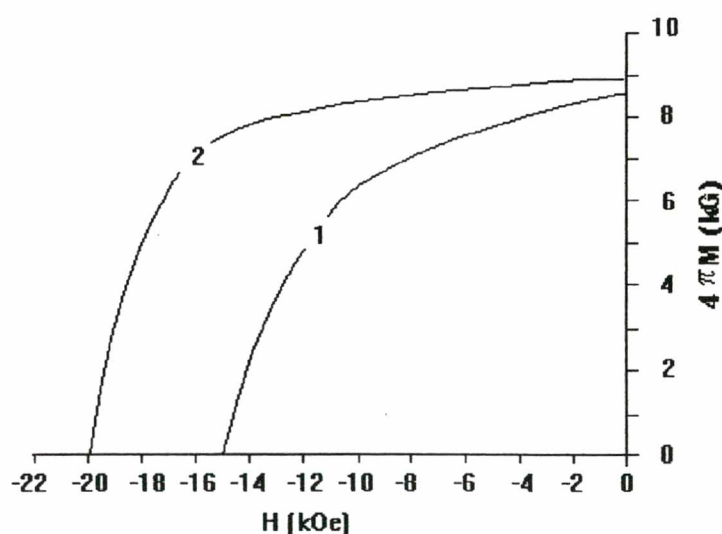


Figura 50 - Curvas de desmagnetização para o material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) processado com um percentual de deformação de 88% e uma taxa de deformação de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$: (1) no estado forjado, (2) após o tratamento térmico em $1000^\circ\text{C}/5\text{horas} + 500^\circ\text{C}/3\text{horas}$.

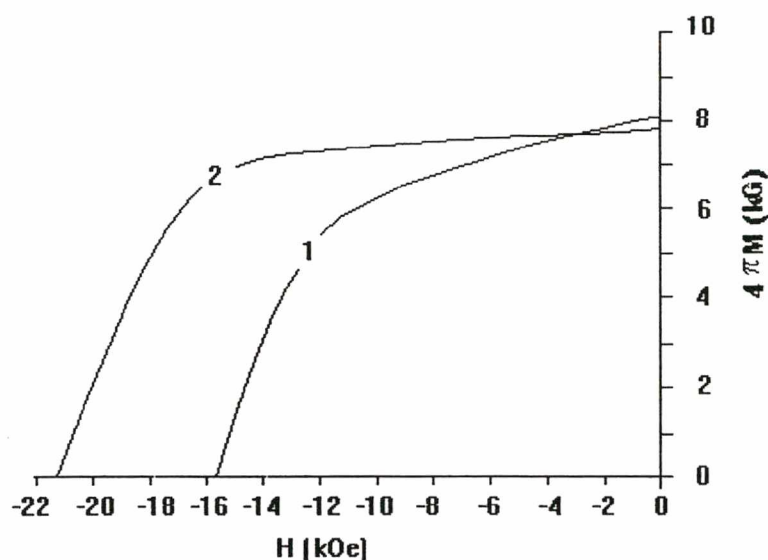


Figura 51 - Curvas de desmagnetização para o material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) processado com um percentual de deformação de **84%** e uma taxa de deformação de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$: (1) no estado forjado, (2) após o tratamento térmico em $1000^{\circ}\text{C}/5\text{horas} + 500^{\circ}\text{C}/3\text{horas}$.

Nas amostras produzidas por forjamento no presente trabalho a remanência obtida não é elevada. A fig. 52 mostra que alguns grãos estão ainda desalinhados no material processado, mesmo usando 90% de deformação; isto pode ser atribuído à baixa temperatura de forjamento utilizada no presente trabalho.

Com base no exposto acima realizaram-se estudos adicionais para otimizar a temperatura de forjamento a quente e correlacionar o comportamento magnético com a microestrutura dos materiais forjados em função da temperatura de forjamento (vide seção 7.3.1.b).

As figs. 53 (a) e (b) mostram uma fotografia típica de um material após o forjamento uniaxial a quente, a partir de liga na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$. Essas figuras evidenciam a boa trabalhabilidade do cobre durante a deformação; como pode ser visto, não existem trincas visíveis na superfície do material deformado e não houve rupturas no cilindro de cobre. Segundo Ohmori e colaboradores [64] trincas e bolhas foram observadas em materiais prensados a quente, a partir de liga Nd-Fe-B, quando processados em configuração aberta.

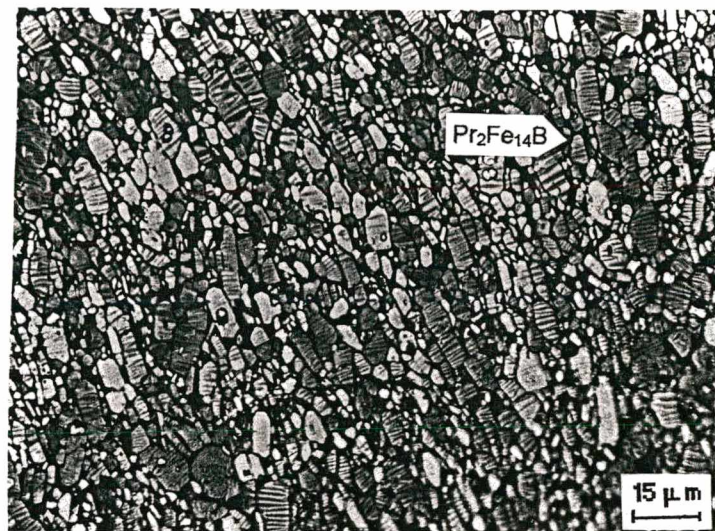
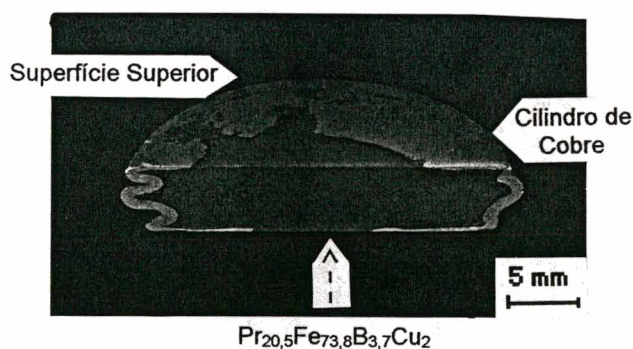
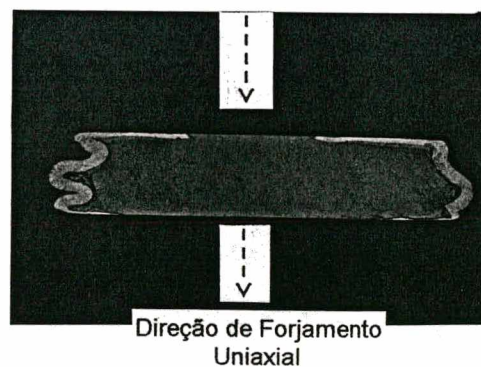


Figura 52 - Micrografia ótica, utilizando ferro-fluído, mostrando uma vista geral da microestrutura após os tratamentos térmicos em $1000^{\circ}\text{C}/5$ horas + $500^{\circ}\text{C}/3$ horas do material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$).



(a)

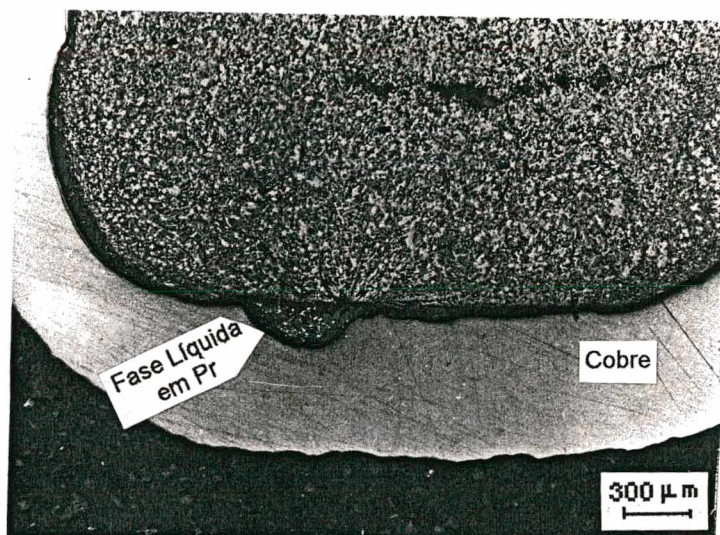


(b)

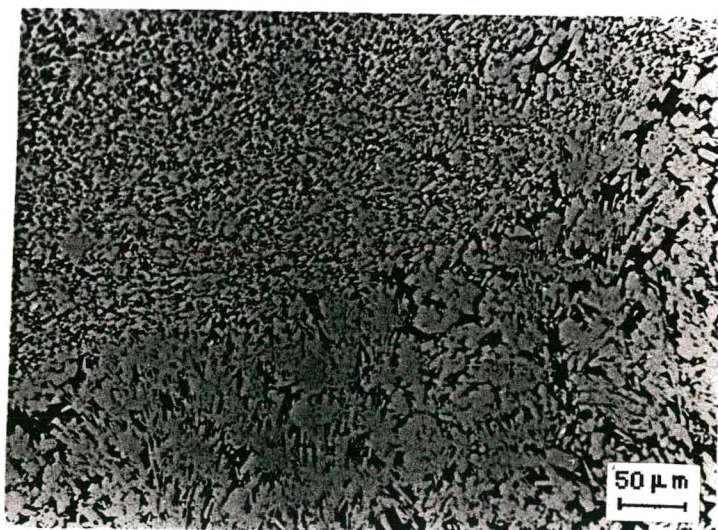
Figura 53 - Fotografia de uma amostra deformada ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) após o processo de forjamento uniaxial a quente, (a) e (b).

As figs. 54 (a) e (b) mostram o material forjado nas proximidades da parede do tubo de cobre. A fig. 54 (a) mostra que, a distâncias relativamente pequenas, cerca de 0,5 mm (500 microns) da parede do tubo de cobre, já não mais se observa um grande fluxo de material em direção à parede deformada de cobre. A fig. 54 (b), a uma distância de

aproximadamente 300 microns da parede de cobre, comprova esse fato mostrando claramente a linha divisória onde se tem o início de fluxo aleatório (fluxo turbulento) de material forjado em direção às paredes deformadas do tubo de cobre. Observa-se, ainda,



(a)



(b)

Figura 54 - Micrografias óticas mostrando uma vista geral da microestrutura do material forjado nas proximidades da parede do tubo de cobre, (a) e (b).

que o material que sofreu fluxo em direção à parede de cobre não sofreu um refino de grão efetivo, devido justamente ao fato de que este material não sofreu o esforço de compressão, já que houve um cedimento natural da parede de cobre em alta temperatura, ou seja, quando o tubo sofreu o esforço do material sendo deformado durante o processo de forjamento. A parede original do tubo de cobre media cerca de 1 mm e na micrografia ela aparece com cerca de 0,6 mm, devido ao estiramento sofrido durante a deformação a quente.

Análises de espectrometria por energia dispersiva (EDS) em um microscópio eletrônico de varredura mostraram que a composição do material no centro da amostra forjada é similar àquela próxima à parede do tubo de cobre (≈ 4 mm). Isto indica que não há uma segregação preferencial da fase líquida em direção às paredes do tubo de cobre durante o forjamento uniaxial a quente, a não ser por um pequeno percentual, em uma espessura de aproximadamente 60 microns, junto à parede de cobre (vide fig. 54 (a)). Como o corte para a retirada da parede de cobre é efetuado com uma espessura de aproximadamente 5 mm, tem-se a garantia de um material homogêneo e alinhado na parte útil do corpo de prova.

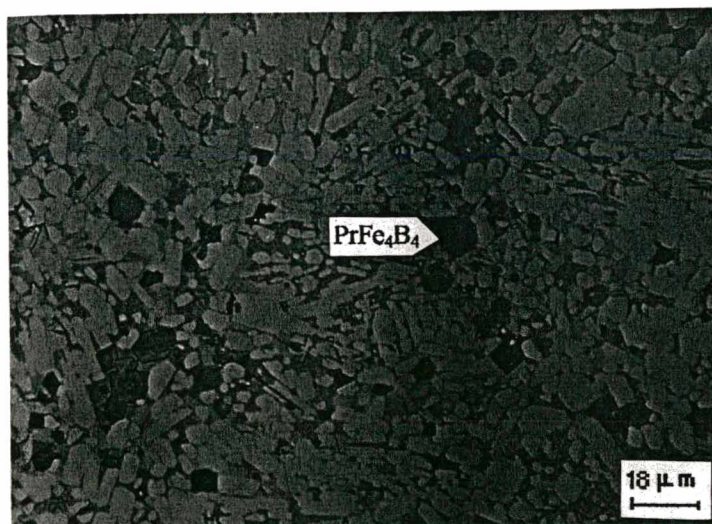
Um resumo das melhores propriedades magnéticas obtidas no presente trabalho, ainda utilizando a temperatura de 750°C para o forjamento uniaxial, é dado na tab. 8. Nesta tabela, foram também incluídas as propriedades magnéticas dos materiais forjados e tratados termicamente, partindo de liga base na forma de pó, em uma matriz fechada e sem o cilindro de cobre. Essa tabela mostra, basicamente, que as propriedades obtidas quando se partia de outras condições que não a de blocos da liga fundida e utilizando-se o cilindro de cobre, as propriedades magnéticas obtidas eram bastante inferiores às anteriormente encontradas.

Tabela 8 - Valores de remanência, produto de energia máximo e coercividade intrínseca para amostras forjadas em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) e tratadas termicamente, 1000°C/5 horas + 500°C/3 horas, nas diferentes condições de partida da liga base.

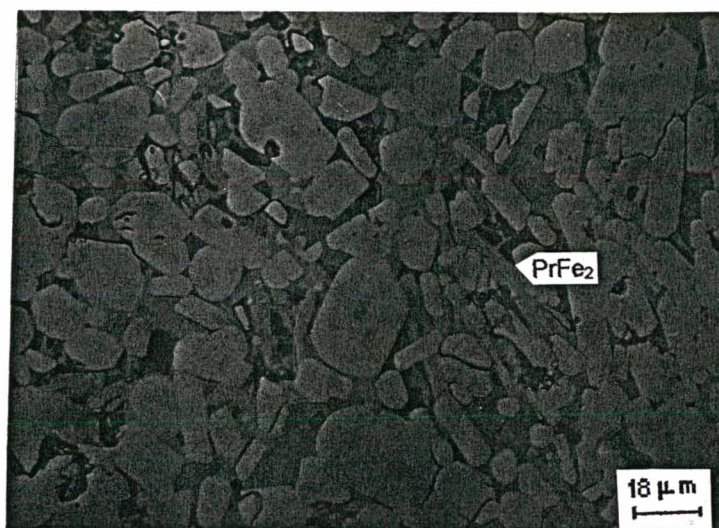
Condição de partida	Condição de Processamento	Br (kG)	(BH) _{max} (MGOe)	H _{ci} (kOe)
Liga fundida	84% $8,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	7,79	15,67	21,43
Liga fundida	88% $8,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	8,85	17,81	20,04
Pó moído (HD) (em atritor por 5min)	75% $8,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	6,54	9,90	14,50
Pó triturado (HD) (em mortár)	75% $8,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	7,23	12,07	16,37
Pó moído (HD) e alinhado em campo (em atritor por 5min)	70% $8,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	5,50	6,89	11,36
Em matriz fechada (liga fundida)	70% $8,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	4,72	5,10	14,07
Sem o cilindro de cobre (liga fundida)	77% $8,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	6,67	9,88	15,32

As figs. 55 (a) e (b), mostram as micrografias dos materiais forjados a quente, partir de liga fundida ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), e tratados termicamente nas diferentes condições de partida da liga base, ou seja, a partir de pó moído produzido por decrepitação em hidrogênio e utilizando-se matriz fechada para o forjamento.

A micrografia 55 (a) mostra um grande desalinhamento dos grãos magnéticos duros (matriz) e uma grande quantidade da fase rica em boro, prejudicial às propriedades magnéticas. Já a amostra produzida em matriz fechada, fig. 55 (b), além de não apresentar um bom alinhamento dos grãos da fase dura apresentou uma grande quantidade da fase PrFe_2 , também prejudicial às propriedades magnéticas, como visto na seção 7.1.2. Essa variante do processo de forjamento apresentou, ainda, uma grande dificuldade quando da extração da amostra, visto que houve um caldeamento da amostra nas paredes internas da matriz pela ação do resfriamento da fase líquida, que está presente durante o processo de forjamento a quente.



(a)



(b)

Figura 55 - Micrografias óticas mostrando uma vista geral da microestrutura dos materiais magneticamente duros forjados em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) e tratados termicamente, $1000^{\circ}\text{C}/5$ horas + $500^{\circ}\text{C}/3$ horas, nas diferentes condições de partida da liga base: (a) a partir de pó moído produzido por decrepitação em hidrogênio e (b) utilizando-se matriz fechada para o forjamento.

b) Materiais Magneticamente Duros Forjados Uniaxialmente em Temperaturas de 650 a 810°C

Novamente para os estudos em todas as temperaturas empregadas no presente trabalho (650 a 810°C), com a taxa de deformação constante de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e percentual de deformação constante de 85% (pontos otimizados do estudo anterior), nenhuma ruptura do cilindro de cobre foi observada.

Os efeitos da temperatura de forjamento sobre as propriedades magnéticas, antes e depois dos tratamentos térmicos, são mostrados nas figs. 56 e 57, respectivamente. O aspecto mais marcante destes gráficos é a variação da coercividade intrínseca com a temperatura de forjamento. A fig. 56 mostra um aumento acentuado no H_{ci} para a amostra forjada em 700°C , a qual atingiu um valor de $17,9 \text{ kOe}$ até mesmo antes dos tratamentos térmicos. Por outro lado, a remanência e o produto de energia máximo exibiram um

comportamento similar, apresentando, como esperado, uma mudança regular com a temperatura de forjamento, ou seja, aumentando gradativamente para um máximo em 790°C. Após o tratamento térmico em 1000°C por 5 horas e subsequente tratamento em 500°C por 3 horas, fig. 57, observou-se um pequeno aumento no H_{ci} (19,1 kOe) para o material forjado em 700°C. Já os materiais forjados em temperaturas superiores a 700°C exibiram um aumento apreciável no H_{ci} após os tratamentos térmicos, de tal forma que não houve mais a presença nítida do ponto agudo de máximo em 700°C. Na curva, a dependência de B_r e de $(BH)_{max}$ com relação à temperatura de forjamento tende a desaparecer após a série de tratamentos térmicos, ou seja, a remanência se manteve em torno de 9 kG e o produto de energia máximo se nivelou em torno de 18 MGOe para todas as temperaturas de forjamento. Os valores mais elevados de $(BH)_{max}$, 22,5 MGOe, e de remanência, de 10,2 kG, foram alcançados para a temperatura de forjamento de 790°C, após os tratamentos térmicos padronizados.

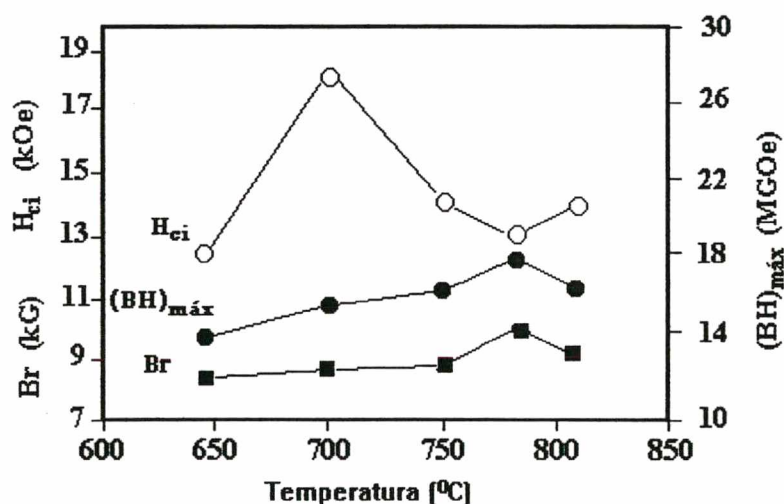


Figura 56 - Variação das propriedades magnéticas para as amostras forjadas ($Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu_2$) com a taxa de deformação constante de $2,0 \times 10^{-1} s^{-1}$ e percentual de deformação constante de 85%, em função da temperatura de forjamento (sem qualquer tratamento térmico).

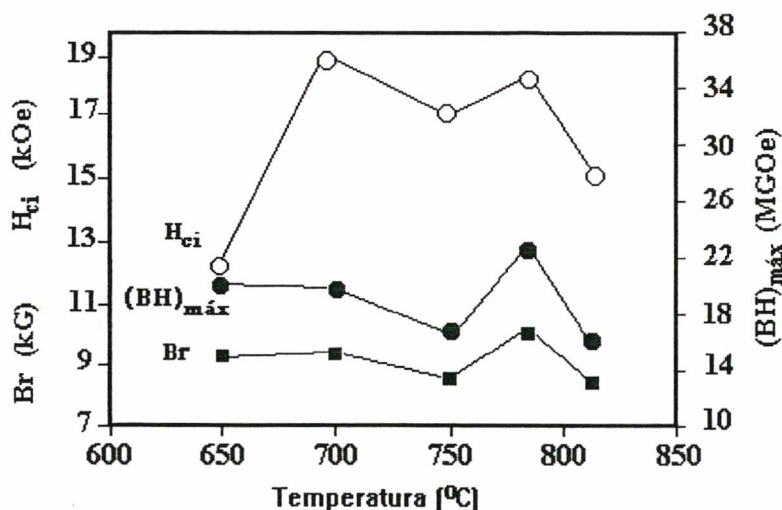


Figura 57 - Variação das propriedades magnéticas para as amostras forjadas ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) com a taxa de deformação constante de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e percentual de deformação constante de 85%, em função da temperatura de forjamento (as amostras sofreram os tratamentos térmicos : $1000^\circ\text{C}/5\text{horas} + 500^\circ\text{C}/3\text{horas}$).

As figs. 58 (a), (b), (c) e (d) mostram as evoluções da microestrutura para o material, após o forjamento uniaxial a quente em 650°C (a) e 790°C (c) e após os tratamentos térmicos ($1000^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C}$) (b) e (d), respectivamente. Observa-se que após o forjamento, figs. 58 (a) e (c), existe uma grande desuniformidade do tamanho de grão da fase matriz, uma morfologia de grãos de forma irregular e uma má distribuição da fase rica no elemento terra-rara. Um fato importante que deve ser observado, na fig. 58 (a), é que apesar de se ter obtido um trincamento dos grãos da matriz, muitos deles ainda não foram separados, ou seja, continuam mantendo um contato direto uns com os outros. É importante, ainda, ser observado que o forjamento na temperatura mais elevada, 790°C , foi mais eficaz para o refinamento de grão do material, figs 58 (a) e (c). Provavelmente, esse fato se deve à maior facilidade de trincamento dos grãos pela pressão de forjamento exercida nessa temperatura e à presença da fase líquida em percentual maior, ou seja, houve uma maior tendência à separação dos grãos já trincados durante o forjamento. Já as figs. 58 (b) e (d), após os tratamentos térmicos, evidenciam um efetivo arredondamento e coalescimento dos grãos da fase matriz e uma efetiva melhoria no isolamento dos grãos, devido à melhor

distribuição da fase rica no elemento terra-rara em contorno de grão. Ainda vale a pena ser observado que a amostra forjada em 650°C, após os tratamentos térmicos, apresentou a fase PrFe_2 , que contribuiu para a deterioração das propriedades magnéticas do produto final.

Por essa série de micrografias percebe-se que, durante a deformação, os grãos da fase magnética dura se rearranjam e fragmentam, e a forma desses grãos mostra a ausência de deformação plástica durante a fragmentação. Os grãos trincados são então separados pela penetração da fase líquida e os cantos agudos tendem a ser arredondados durante os tratamentos térmicos subsequentes. Parece, portanto, que a deformação durante o forjamento uniaxial a quente acelera a dissolução do ferro livre (ferro- α), existente na microestrutura, pelo trincamento transgranular dos grãos e, portanto, pela melhor exposição do ferro- α para a fase eutética intergranular rica em praseodímio.



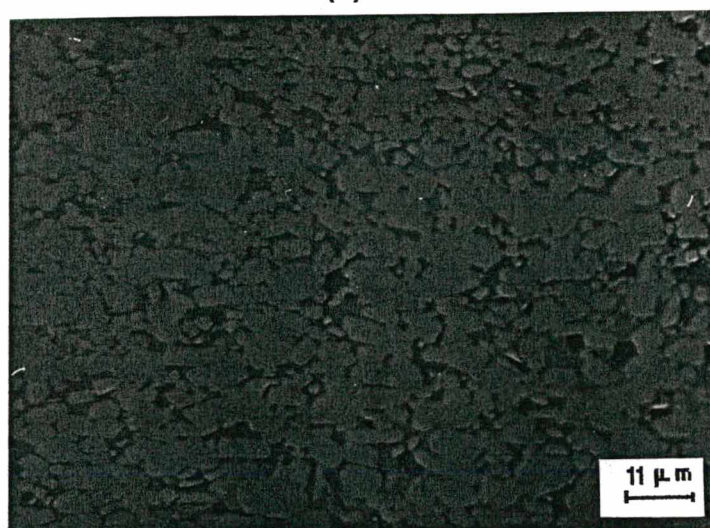
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 58 - Micrografias óticas mostrando uma vista geral da microestrutura dos materiais magneticamente duros forjados ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e 85%): (a) em 650°C; (b) após os tratamentos térmicos (1000°C/5horas + 500°C/3horas); (c) em 790°C; e (d) após os tratamentos térmicos (1000°C/5horas + 500°C/3horas).

Além disso, os fragmentos menores se dissolvem e reprecipitam nos grãos maiores já alinhados no forjamento. Este alinhamento se dá pelo mecanismo de deslizamento dos grãos uns sobre os outros na presença de fase líquida, contribuindo assim para o aumento global do alinhamento. Esse processo pode, também, explicar o aumento da remanência, obtido principalmente após o tratamento térmico em alta temperatura (1000°C), ou seja, quando o fator do coalescimento dos grãos é mais intenso.

A fig. 59 mostra as curvas de desmagnetização para a amostra forjada em 700°C, antes e após os tratamentos térmicos. Os tratamentos térmicos se mostraram efetivos não somente para aumentar a remanência e a coercividade intrínseca mas, também, para melhorar consideravelmente o fator de quadratura (de 0,31 na curva 1 para 0,50 na curva 2, fig. 59). A elevação desse fator após os tratamentos térmicos indica, basicamente, a

maior estabilidade do material magneticamente duro durante a sua desmagnetização nessa nova condição.

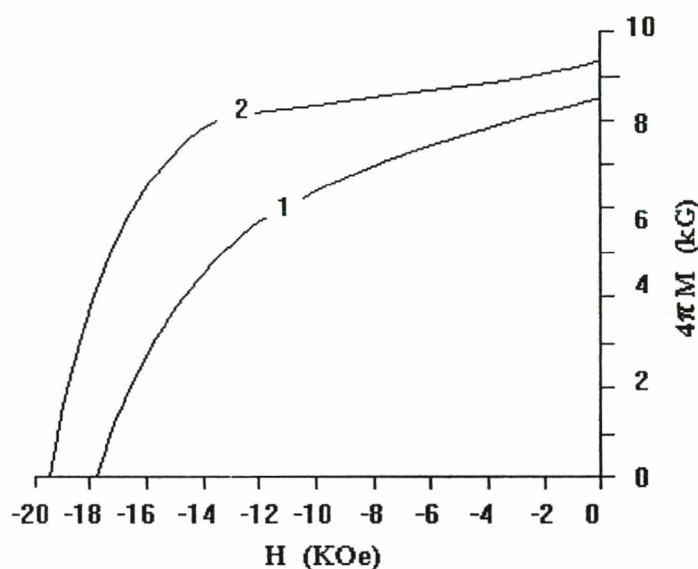


Figura 59 - Curvas de desmagnetização para o material magneticamente duro forjado em 700°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) processado com um percentual de deformação de 85% e uma taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$: (1) no estado forjado, (2) após o tratamento térmico em $1000^{\circ}\text{C}/5\text{horas} + 500^{\circ}\text{C}/3\text{horas}$.

Já as curvas de desmagnetização para os materiais forjados em 790°C são mostrados na fig. 60 e, neste caso, uma melhoria significativa na coercividade intrínseca foi observada com os tratamentos térmicos. A remanência desta amostra alcançou 10,2 kG, que foi o melhor valor obtido no presente trabalho. Além disso, observou-se uma coercividade indutiva bastante linear para a mesma. Esse valor de remanência é mais elevado que o recentemente divulgado por Chen [61,65] para materiais magneticamente duros prensados a quente a partir de liga fundida na composição $\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{74,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$. Estes autores relataram uma remanência de 9,9 kG (nesse caso não foi utilizado o cilindro de cobre).

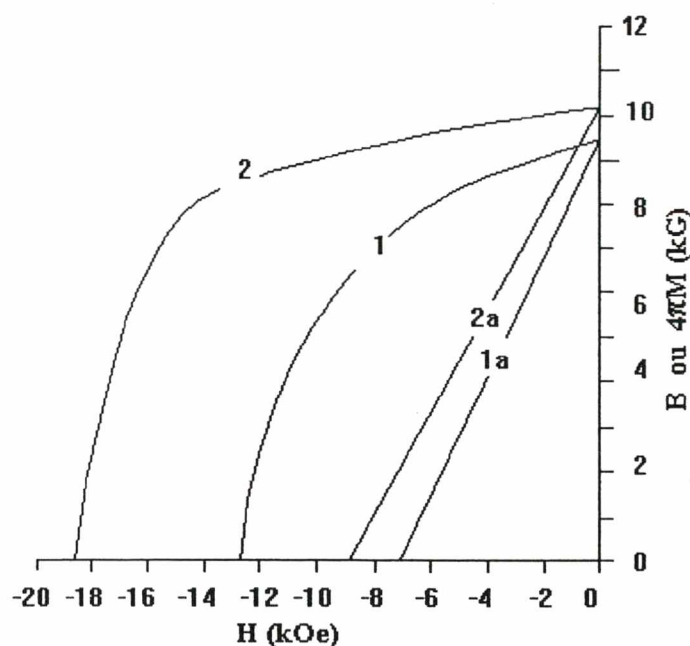


Figura 60 - Curvas de desmagnetização para o material magneticamente duro forjado em 790°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), processado com um percentual de deformação de 85% e uma taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$: (1 e 1a) no estado forjado, (2 e 2a) após o tratamento térmico em $1000^{\circ}\text{C}/5\text{horas} + 500^{\circ}\text{C}/3\text{horas}$.

c) Materiais Magneticamente Duros Forjados Uniaxialmente de Liga à Base de $\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ em 790°C

As propriedades magnéticas das amostras anisotrópicas forjadas uniaxialmente a quente a partir de liga fundida, na composição $\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, e processadas utilizando-se diferentes taxas de deformação, são mostradas na tab. 9. Os melhores resultados foram obtidos com a taxa de deformação mais elevada ($2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) e as curvas de desmagnetização para essa amostra, antes e após os tratamentos térmicos ($1000^{\circ}\text{C}/5\text{horas} + 600^{\circ}\text{C}/3\text{horas}$), são mostradas na fig. 61.

Tabela 9 - Valores de remanência, produto de energia máximo, coercividade intrínseca e fator de quadratura para amostras forjadas em **790°C** ($\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), com um percentual de deformação de **85%** e várias taxas de deformação. As amostras foram tratadas termicamente em 1000°C/5 horas + 600°C/3 horas.

Taxa de deformação	Br (kG)	$(BH)_{\max}$ (MGOe)	H_{ci} (kOe)	Fator de quadratura
$2,7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	7,45	10,47	5,02	0,49
$1,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	7,44	10,58	5,23	0,49
$2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	8,19	13,67	6,32	0,56

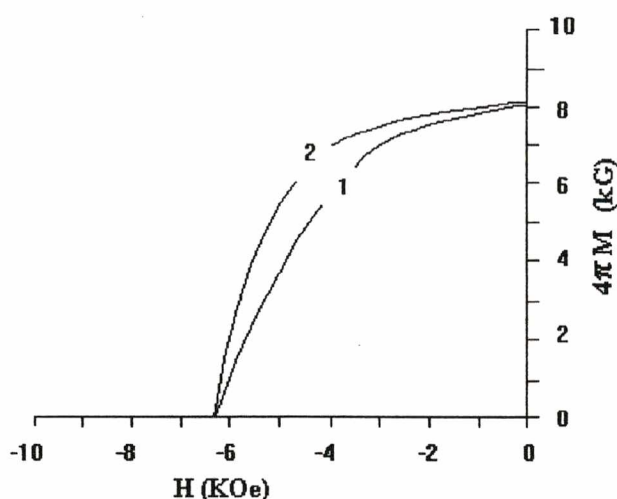


Figura 61 - Curvas de desmagnetização para o material magneticamente duro forjado em **790°C** ($\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), processado com um percentual de deformação de **85%** e uma taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$: (1) no estado forjado, (2) após o tratamento térmico em 1000°C/5horas + 600°C/3horas.

O efeito principal dos tratamentos térmicos foi o de melhorar o fator de quadratura e esse comportamento é bastante diferente do que foi apresentado pelas amostras baseadas na liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, as quais mostraram um aumento substancial na coercividade, cerca de 27%, com um tratamento térmico similar. A coercividade intrínseca e o produto de energia máximo desses materiais forjados a quente ($\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) são levemente superiores aqueles relatadas por Shimoda et al. [21,29] para uma liga com

menor percentual de elemento terra-rara ($\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$), embora a remanência seja levemente inferior no presente trabalho. As presentes amostras, baseadas em neodímio, foram tratadas termicamente em uma temperatura superior (600°C) à das amostras baseadas em paraseodímio, visto que essa temperatura foi divulgada [31] como a ótima para os materiais à base de Nd-Fe-B.

Um resumo das melhores propriedades magnéticas obtidas após os tratamentos térmicos no presente trabalho, para as várias ligas forjadas em 790°C , é mostrado na tab. 10. Os materiais forjados uniaxialmente a partir de liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, mostraram indubitavelmente as melhores propriedades magnéticas. Essas propriedades magnéticas são bastante similares àquelas obtidas com os materiais magnéticos sinterizados baseados nessa composição e produzidos pelo processo de decrepitação em hidrogênio (HD) [58,63]. Nesses materiais produzidos por HD [58] a coercividade intrínseca também aumentou substancialmente após um tratamento térmico similar, alcançando um valor de 20 kOe. Os materiais forjados a quente na composição $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ apresentaram propriedades magnéticas mais pobres do que os anteriormente citados, ou seja, das propriedades obtidas quando se utilizou um teor mais elevado em Pr. Esta foi uma observação não esperada, já que as propriedades magnéticas publicadas por Shimoda e seus colaboradores [21-21,29,33] para os materiais magnéticos prensados a quente baseados nessa composição mais pobre, e com condições de processamento similares, eram em muito superiores. Entretanto, as amostras deste estudo foram produzidas com o auxílio de um cilindro de cobre e nos trabalhos anteriores [21,29] os materiais foram processados sem esse artifício de construção. Além disso, segundo Shimoda [33], perdas na fase rica em Pr ocorreram em todas as amostras, ocasionando produtos prensados com uma composição final de $\text{Pr}_{13,1}\text{Fe}_{80,4}\text{B}_6\text{Cu}_{0,5}$. No presente trabalho a composição final analisada não variou da inicial, $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$, e isto também indica um comportamento diferente, e conseqüentemente propriedades magnéticas finais diferentes. Uma outra controvérsia encontrada em relação ao trabalho de Shimoda e seus colaboradores é que a melhoria natural da remanência associada com a perda de Pr não foi por ele observada. Já a liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ mostrou propriedades magnéticas muito pobres, confirmando aquele trabalho anterior [29], o qual mostrou que as propriedades magnéticas são reduzidas quando o teor de boro é aumentado e o teor de cobre é diminuído. A tab. 10 também mostra que razoáveis fatores de quadratura foram obtidos quando se forjaram materiais magnéticos a partir da liga $\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$. Esses valores são um pouco mais elevados que aqueles obtidos em materiais produzidos por forjamento uniaxial a quente a partir de liga na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, porém os valores de H_{ci} apresentados pela liga à base de Nd foram bem menores. Já a amostra produzida da liga fundida na composição $\text{Pr}_{19,5}\text{Fe}_{74,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, ou seja, com um teor inferior no elemento terra-rara

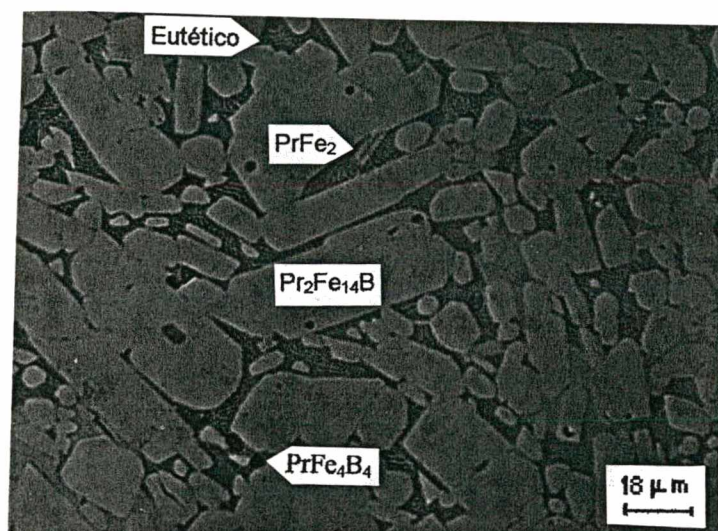
apresentou boa remanência e uma melhoria no fator de quadratura (maior estabilidade durante a desmagnetização do material).

Tabela 10 - Valores de remanência, produto de energia máximo, coercividade intrínseca e fator de quadratura para várias amostras forjadas em **790°C**, com um percentual de deformação de **85%** e uma taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, com diferentes composições químicas e tratada termicamente em 1000°C/5 horas + 500°C/3 horas.

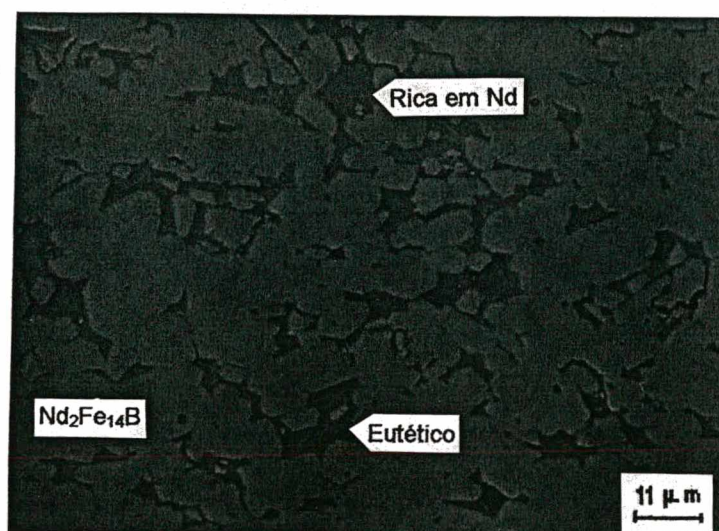
Composição da Liga	Br (kG)	(BH) _{max} (MGOe)	H _{ci} (kOe)	Fator de quadratura
Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu₂	10,22	22,54	18,54	0,37
Pr₁₇Fe_{76,5}B₅Cu_{1,5}	7,79	11,06	6,00	0,40
Pr₁₆Fe₇₆B₈	8,18	10,53	6,53	0,24
Nd_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu₂	8,19	13,67	6,32	0,56
Pr_{19,5}Fe_{74,8}B_{3,7}Cu₂	9,14	18,20	15,84	0,41

As figs. 62 (a) e (b) mostram a microestrutura das amostras forjadas uniaxialmente a quente, a partir das ligas fundidas Pr₁₇Fe_{76,5}B₅Cu_{1,5} e Nd_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu₂, após os tratamentos térmicos. Percebe-se, pela fig.62 (a), que o mecanismo de escorregamento dos grãos não parece ter funcionado bem para a liga mais pobre em praseodímio, ou seja, não se observou um alinhamento ordenado dos grãos da fase dura. Observou-se, ainda, uma grande quantidade do eutético rico em cobre, a fase rica em boro (PrFe₄B₄), devido provavelmente ao mais alto teor de boro e indícios da fase PrFe₂; ambos devem estar contribuindo para a degradação das propriedades magnéticas do produto no estado forjado, bem como após os tratamentos térmicos. A fig.62 (b), forjada uniaxialmente de liga à base de Nd, também não apresenta um bom alinhamento dos grãos da matriz. Isto se deve provavelmente, ao fato de que os grãos da liga fundida não possuem a forma de grãos longos e achatados, com o eixo C perpendicular à maior dimensão, fator este essencial para se obter um alinhamento satisfatório durante a deformação a quente.

Estudos mais detalhados com relação às fases presentes e a sua correlação com as propriedades magnéticas serão efetuados para os materiais forjados uniaxialmente a quente da liga fundida de Pr_{20,5}Fe_{73,8}B_{3,7}Cu₂.



(a)



(b)

Figura 62 - Micrografias óticas mostrando uma vista geral da microestrutura dos materiais magneticamente duros forjados uniaxialmente a quente (790°C , $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e 85%) e tratados termicamente: (a) $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ ($1000^{\circ}\text{C} + 500^{\circ}\text{C}$) e (b) $\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ ($1000^{\circ}\text{C} + 600^{\circ}\text{C}$).

7.3.2 Conclusões

Materiais magneticamente duros anisotrópicos a partir da liga fundida na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ foram produzidos utilizando-se de um processo de forjamento uniaxial em temperaturas moderadas de 750°C , bem como em uma faixa variável de temperaturas. Materiais forjados em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) forneceram uma coercividade intrínseca maior do que 21 kOe após os tratamentos térmicos padronizados. O acréscimo na coercividade das amostras forjadas nessa composição, após o tratamento térmico em 500°C , foi atribuído ao melhor isolamento magnético dos grãos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ promovido com este tratamento. A taxa de deformação ótima determinada para o forjamento na temperatura de 750°C e percentual de deformação de 80% (redução da altura da amostra) foi de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Duas condições ótimas foram determinadas para o percentual de deformação: 84% para alta coercividade e 88% para remanência moderada, com uma taxa de deformação constante de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Já no estudo da influência da temperatura sobre o forjamento uniaxial, para um percentual de deformação de 85% e uma taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, as melhores propriedades magnéticas foram obtidas com uma temperatura de forjamento de 790°C . Nesse caso, os materiais magnéticos na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ exibiram uma remanência de 10,2 kG após os subseqüentes tratamentos térmicos padronizados. A coercividade intrínseca desses materiais aumentou substancialmente após esse tratamento térmico em dois estágios, alcançando 18,5 kOe e o melhor produto de energia obtido foi de 22,5 MGOe. Já os materiais forjados a partir de liga fundida na composição $\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ mostraram valores bem menores ficando em cerca de 13,7 MGOe, porém apresentaram um melhor fator de quadratura.

7.4. Estudos Microestruturais e Avaliação do Ganho de Alinhamento em Materiais Magneticamente Duros de $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ Produzidos por Forjamento Uniaxial a Quente.

Nas seções anteriores foram mostrados os resultados obtidos em materiais magneticamente duros à base de $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ produzidos por forjamento uniaxial a quente a partir da liga fundida. Mostrou-se ainda que a coercividade intrínseca pode ser elevada substancialmente por um tratamento térmico em 1000°C por 5 horas seguido de

um outro tratamento em 500°C por 3 horas. Nesta seção, a microestrutura dos materiais magneticamente duros forjados uniaxialmente a quente e posteriormente tratados termicamente foram investigadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O objetivo foi confirmar que a origem do aumento da coercividade intrínseca é um resultado do segundo tratamento térmico em 500°C. Imagens eletrônicas por elétrons retroespalhados em MEV e análises em espectrômetro de energia dispersiva, (EDS), indicaram a presença da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{Fe}/\text{Pr} \approx 8.2$) após o processo de forjamento uniaxial a quente e dos tratamentos térmicos. A presença da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ foi confirmada por análises termomagnéticas e observou-se também que ela tende a desaparecer após o segundo tratamento térmico em 500°C. Em adição à fase 2:17, uma fase de composição $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ foi observada nas análises por MEV e EDS após o tratamento térmico em baixa temperatura (500°C).

7.4.1 Estudo das Fases Presentes e Correlação com as Propriedades Magnéticas

Os materiais magneticamente duros forjados uniaxialmente a quente exibiram alta coercividade após um tratamento térmico posterior em dois estágios [55-56]. Esse tratamento térmico posterior consiste, basicamente, em um tratamento térmico em 1000°C por 5 horas com resfriamento rápido para a temperatura ambiente e outro subsequente em 500°C por 3 horas com novo resfriamento rápido para a temperatura ambiente. Com esses tratamentos térmicos obteve-se um acréscimo substancial na coercividade intrínseca de 15.0 kOe, após o tratamento em 1000°C, para cerca de 19 kOe após o segundo tratamento em mais baixa temperatura. No presente trabalho, a microestrutura dos materiais magneticamente duros forjados a quente, baseados na composição acima mencionada, foram investigados usando microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura (MEV) para explicar o aumento da coercividade intrínseca durante os tratamentos térmicos e proporcionar uma comparação da microestrutura com as propriedades magnéticas, bem como proporcionar uma comparação com os materiais magneticamente duros de mesma composição produzidos pelo processo de Decrepitação em Hidrogênio HD [63,66]. Análises termomagnéticas (TMA) e análises térmicas diferenciais (DTA), também foram empregadas no presente estudo para a confirmação das análises microestruturais.

A fig. 48 mostrou o segundo quadrante das curvas de desmagnetização de um material magneticamente duro, forjado a partir da liga fundida na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, antes e após os tratamentos térmicos padronizados. Como já discutido

anteriormente, na seção 7.3.1.a., no estado forjado (curva 1) propriedades magnéticas relativamente boas foram obtidas. Já após o tratamento térmico em 1000°C (curva 2) e resfriamento rápido para a temperatura ambiente uma melhoria muito pequena nas propriedades foi observada. Entretanto, quando se efetuou um segundo tratamento térmico em 500°C (curva 3), obteve-se um acréscimo significativo em H_{ci} . Além disto, observou-se também que pequenas variações ocorreram para a remanência.

A microestrutura do material magnético permanente forjado uniaxialmente a quente ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) é mostrada na fig. 63 (a), e a microestrutura desse mesmo material após um tratamento térmico em 1000°C por 5 horas, e então, um subsequente tratamento em 500°C por 3 horas, está mostrada nas figs. 63 (b) e (c), curvas de desmagnetização 1 e 3 da fig.48. A tab.11 apresenta um sumário das propriedades magnéticas dos materiais magneticamente duros acima discutidos.

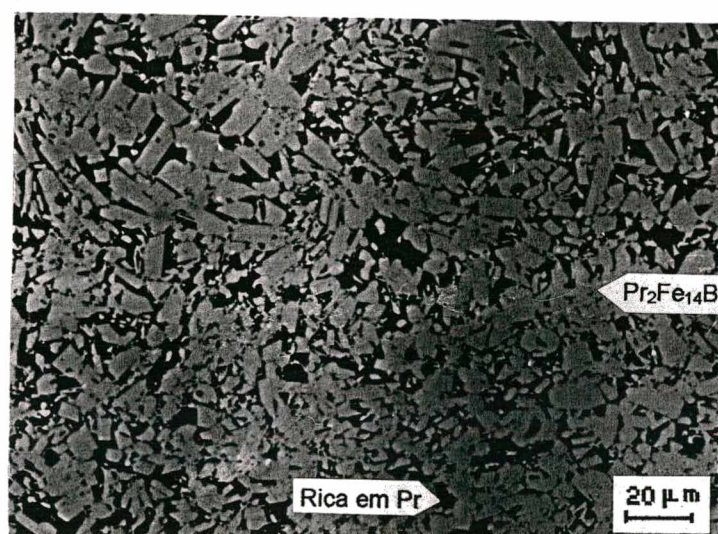
Tabela 11 - Valores de remanência, produto de energia máximo e coercividade intrínseca para os materiais magneticamente duros forjados a quente e tratados termicamente.

Condição do material magneticamente duro forjado	Br (kG)	(BH)máx (MGOe)	H_{ci} (kOe)
Forjado uniaxialmente a quente	8,68	15,58	14,69
Tratado termicamente em 1000°C	8,61	15,83	15,15
Tratado termicamente em 1000 °C + 500°C	8,48	16,33	18,61

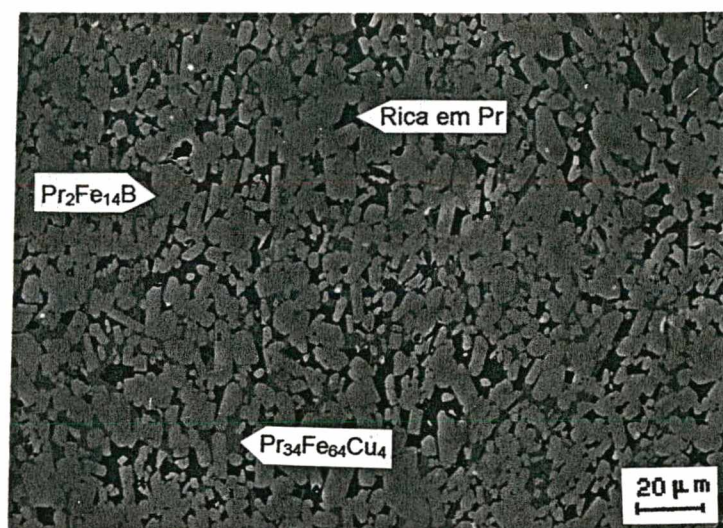
No estado forjado o material consiste de uma fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) e de regiões ricas em praseodímio, fig. 63 (a). Como as amostras não foram atacadas, o ferro livre, que casualmente poderia ainda estar presente dentro da fase matriz da liga fundida, não pode ser observado neste material. Como já discutido anteriormente, após o tratamento térmico em 1000°C, o material apresentou, basicamente, a mesma microestrutura e uma comparação entre as duas curvas de desmagnetização, mostrada na fig.48, também demonstra que não há uma modificação significativas nas propriedades magnéticas com este tratamento térmico. Por outro lado, com o tratamento térmico em 500°C por 3 horas, houve uma mudança significativa na microestrutura destes materiais magneticamente duros, figs. 63 (b) e (c), as quais são consistentes com as mudanças na coercividade intrínseca, que aumentou substancialmente (curva 1 e 3 da fig.48). Por análises em MEV e EDS, observou-se uma fase de composição $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ junto a fase eutética em contorno de grão. Isto poderia indicar que o recobrimento da fase matriz com uma fase não-

magnética rica em praseodímio e com a fase $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{64}\text{Cu}_4$ (a qual é anti-ferromagnética [60]) é melhorado após este tratamento térmico em baixa temperatura. A fig. 63 (c) ainda mostra a boa molhabilidade da fase $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{64}\text{Cu}_4$ com os grãos da matriz, o que certamente está auxiliando no isolamento efetivo, promovido pela fase rica em praseodímio, para o aumento da coercividade intrínseca do material. Essa figura mostra, ainda, os domínios magnéticos da fase matriz, os quais não apresentam uma boa resolução por estar a amostra no estado desmagnetizado. Estes fatos em conjunto deveriam melhorar H_{ci} , já que, como descrito anteriormente, um melhor isolamento dos grãos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ deveria ser obtido com esse tratamento térmico em 500°C . Porém, em vista do aumento similar obtido para H_{ci} em um material magneticamente duro ($\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{79}\text{B}_4$), livre de cobre e processado via sinterização (método HD), após o tratamento térmico em 1000°C e resfriamento lento, esse melhor isolamento dos grãos talvez não seja a única explicação para o aumento da coercividade com esse tratamento térmico em mais baixa temperatura.

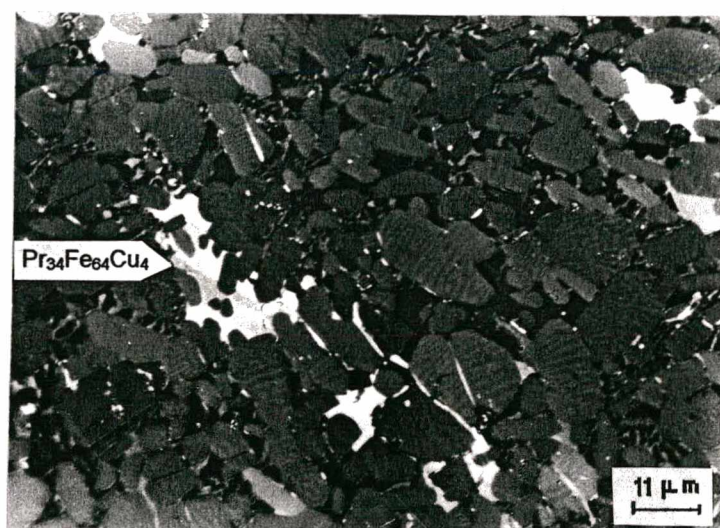
Desta forma, a maior influência para a variação de H_{ci} dos materiais forjados a quente poderia estar sendo originada pela redução e isolamento da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, que talvez estivesse ocorrendo nesses materiais forjados, visto que esta fase se mostrou crítica nos materiais magnéticos produzidos por sinterização. Porém, essa fase 2 : 17 não havia sido observada em amostras forjadas a quente, em ligas com teores de Pr na ordem de 20% at. e contendo cobre, em qualquer trabalho da literatura a nossa disposição até a presente data.



(a)



(b)



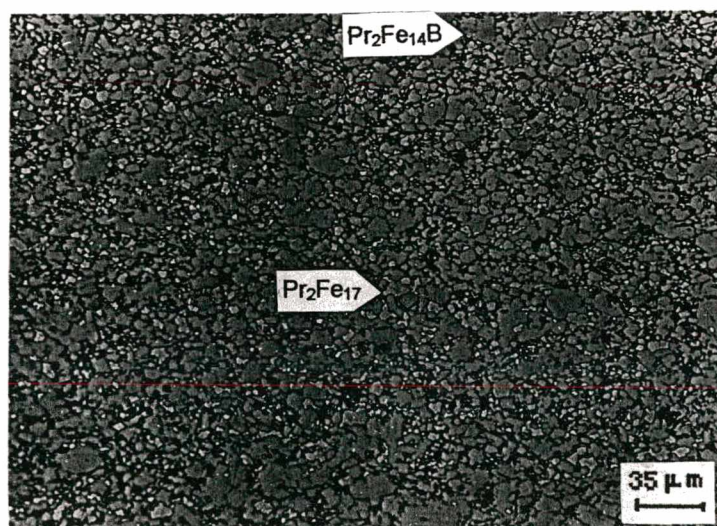
(c)

Figura 63 - Micrografias óticas mostrando uma vista geral da microestrutura do material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) processado com um percentual de deformação de 90% e uma taxa de deformação de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$: (a) no estado forjado, (b) após o tratamento térmico em $1000^{\circ}\text{C}/5 \text{ horas} + 500^{\circ}\text{C}/3 \text{ horas}$ e (c) na mesma condição anterior, porém com o auxílio de luz polarizada. As amostras não foram atacadas.

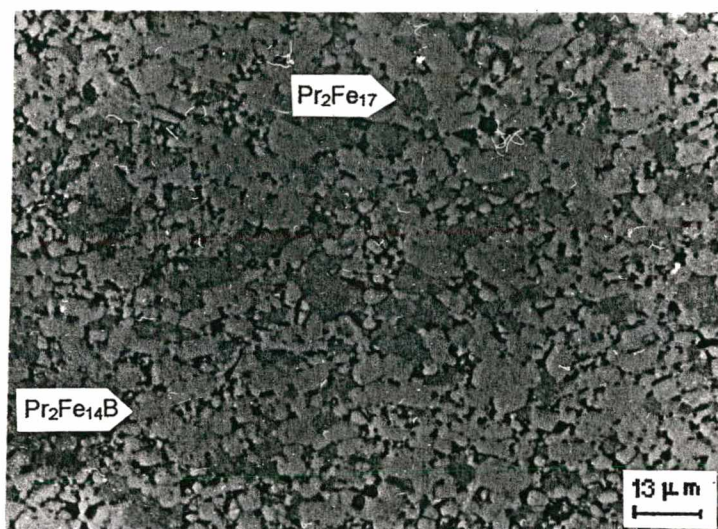
Em vista deste fato, válido para os materiais sinterizados, e visando confirmar se nos materiais magnéticos forjados uniaxialmente a quente a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ se encontra presente na microestrutura, foi investigada uma amostra após um tratamento térmico em 1000°C de um material processado a partir de liga fundida na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, e é apresentada nas figs. 64 (a) e (b).

A amostra foi atacada em nital, visto que o contraste entre as fases e contornos de grão foi mais pronunciado nesta condição e, também, devido ao fato que a fase 2 : 17 é somente visível, em microscopia ótica, na condição de ataque relativamente forte (≈ 10 seg./nital 5%). Neste estado os materiais magneticamente duros forjados uniaxialmente a quente mostraram uma fase mais clara que posteriormente foi identificada, por análise em EDS, como a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, a qual se apresenta na microestrutura dentro dos grãos da fase matriz, fig. 64 (a). Essa fase não foi observada quando o material foi somente polido, figs. 63 (a), (b) e (c), e esta nova fase também se mostrou presente no estado forjado (as análises químicas serão discutidas posteriormente). A micrografia 64 (b) mostra o material com uma maior ampliação, em que se percebe a fase 2 : 17 combinada com a fase matriz ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

A fig. 65 mostra uma imagem eletrônica por elétrons retroespalhados da amostra após o tratamento térmico em 500°C de um material magneticamente duro forjado uniaxialmente a quente, da liga de composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$. Esta microestrutura mostra a presença de uma fase escura ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$), a qual corresponde à mesma fase clara, em microscopia ótica, acima referida. Entretanto, a ocorrência dessa fase é menos pronunciada do que no estado forjado e após o tratamento térmico em 1000°C ; ela aparece



(a)



(b)

Figura 64 - Micrografias óticas mostrando uma vista geral da microestrutura do material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), processado com um percentual de deformação de 90% e uma taxa de deformação de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, e tratado termicamente em 1000°C por 5 horas. Nital 5%/10seg. (sem o ataque a fase 2 : 17 não é visível), (a) e (b).

na forma de grãos isolados cercados por uma fase branca (rica em praseodímio) e uma fase cinza ($\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$). Isto poderia indicar uma outra razão para o aumento da coercividade intrínseca, após o segundo tratamento térmico em baixa temperatura, visto que essa fase é magneticamente mole (2 : 17) e parece ter seu percentual reduzido apresentando ainda um subsequente isolamento magnético com relação aos grãos da matriz (fase dura).

As análises por EDS indicaram que a fase matriz exibe uma razão de Fe:Pr por volta de 7 e a fase escura uma razão de Fe:Pr de aproximadamente 8.2, indicando a fase do tipo 2 : 17. Isto é consistente com o estudo anterior [44], o qual mostrou que, em materiais magneticamente duros sinterizados, na composição $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{83-x}\text{B}_x$, a fase magneticamente mole ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$) sempre ocorre quando x é inferior a 5. Outro fato importante a ser observado é que a fase magneticamente mole equivalente à que aparece nos materiais à base de Nd, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, pode também ser encontrada em materiais magneticamente duros sinterizados com composições similares [8,44], o que ratifica as observações efetuadas no presente trabalho. Um outro trabalho [67] mostrou que o

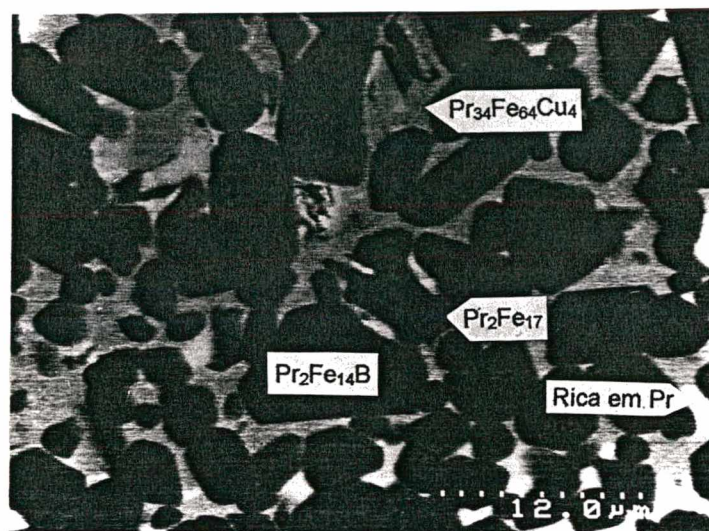
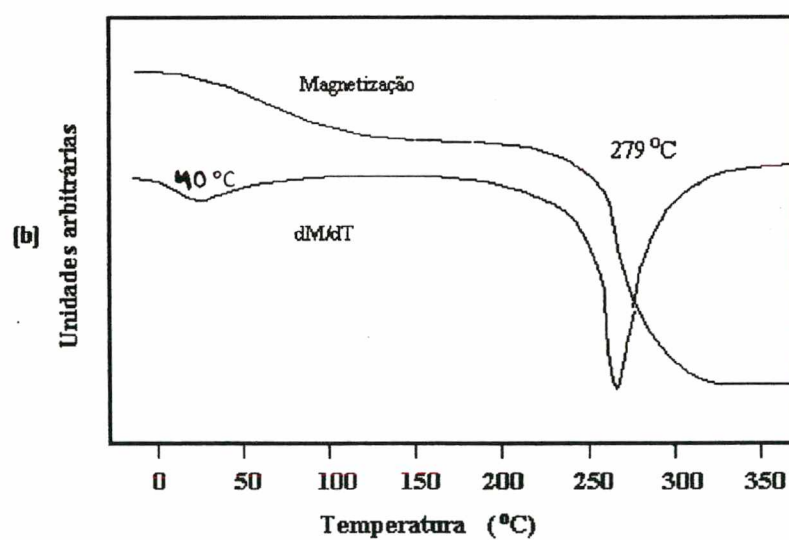
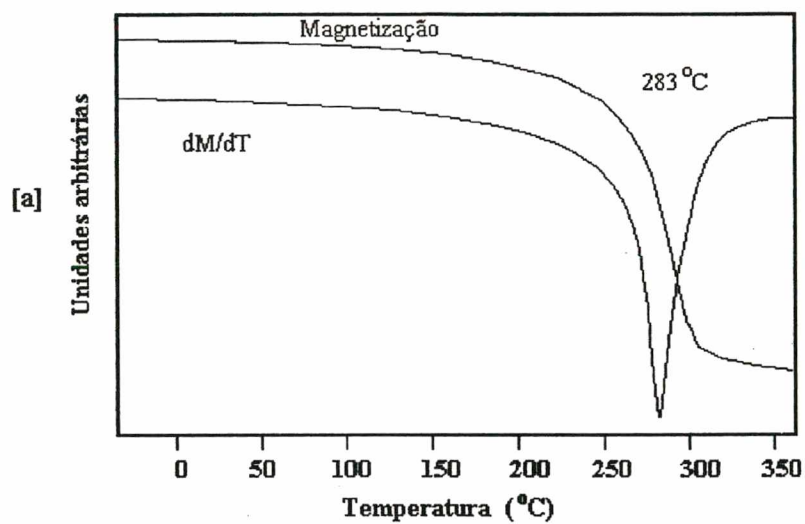


Figura 65 - Micrografia eletrônica por elétrons retroespalhados (MEV), mostrando uma vista geral da microestrutura do material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), processado com um percentual de deformação de 90% e uma taxa de deformação de $8,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, e tratado termicamente em 1000°C/5 horas + 500°C/3 horas.

percentual desta fase foi reduzido com um tratamento térmico em alta temperatura. No presente caso a fase em questão se está isolando e desaparecendo da matriz durante o tratamento térmico em baixa temperatura (500°C), como indicado pelas análises térmicas diferenciais (TMA) nas figs. 66 (c) a (d), embora um pequeno percentual possa ainda ser observado, na fig. 65, por imagem eletrônica de elétrons retroespalhados.

A análise da curva termomagnética da liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, é apresentada na fig. 66 (a), a qual indica um ponto de Curie para a fase matriz em aproximadamente 293°C; porém esta fase também foi apresentada com várias diferentes temperaturas de Curie em outros trabalhos [17,49,68]. Já para as curvas TMA do material após o processo de forjamento e tratamento térmico em 1000°C, figs. 66 (b) e (c), observou-se uma mudança significativa nas mesmas. As curvas TMA após o processo de forjamento e após o primeiro tratamento térmico mostraram que, em adição à fase matriz, $T_c = 279 \approx 281^\circ\text{C}$, houve evidências de uma fase com um ponto de Curie muito baixo, com uma T_c na faixa de 33 a 40°C. A fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ apresenta na literatura o ponto de Curie em uma faixa de temperaturas de 10 a 37°C [44,66,69-70] e esse novo vale presente nas curvas 66 (b) e (c) pode ser atribuído à presença da fase 2 : 17; este fato é consistente com os resultados obtidos nas análises anteriores por MEV e EDS. O pico mais elevado (aguçado), 2 : 17, que aparece após o tratamento térmico em alta temperatura, fig. 66 (c)

comparada com a fig. 66 (b), pode ser indicativo do surgimento de uma faixa mais estreita de composições para esta fase após o tratamento térmico. A fig. 66 (d) para a condição



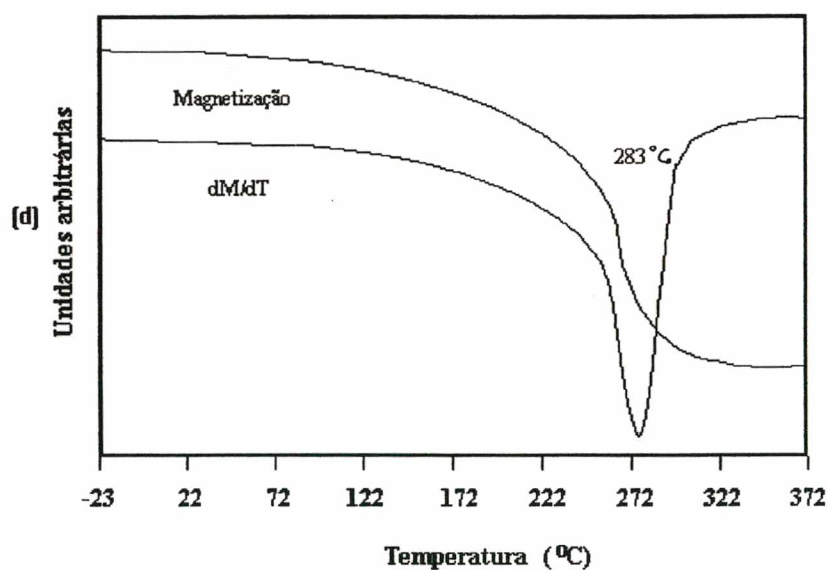
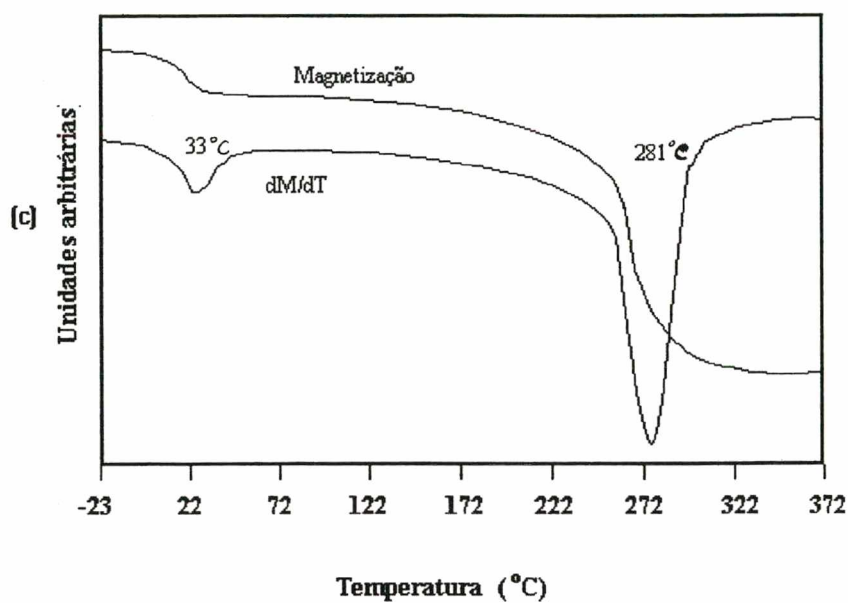


Figura 66 - Magnetização (não saturada) versus a temperatura para o material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) nas condições: (a) liga no estado fundido, (b) no estado forjado, (c) após o tratamento térmico em 1000°C por 5 horas e (d) após os tratamentos térmicos em 1000°C/5 horas + 500°C/3 horas.

1000°C + 500°C não apresentou indícios da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ e não parece concordar com as observações do MEV, porém as observações microestruturais mostraram uma quantidade muito limitada da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, o que provavelmente não foi perceptível pela análise termomagnética. Já a fase matriz exibiu, nesta condição, após os dois tratamentos térmicos, uma temperatura de Curie de 283°C.

A temperatura de Curie da fase matriz após o tratamento térmico em 500°C da amostra forjada uniaxialmente a quente ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), determinada por DTA (na curva de resfriamento), ficou em torno de 287°C (fig. 67) concordando bastante com o resultado obtido por intermédio da análise termomagnética, fig. 66 (d).

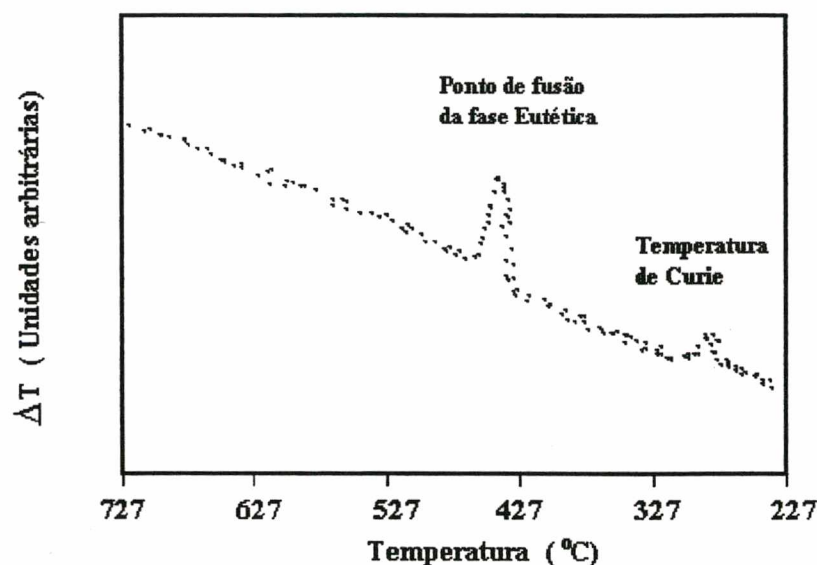
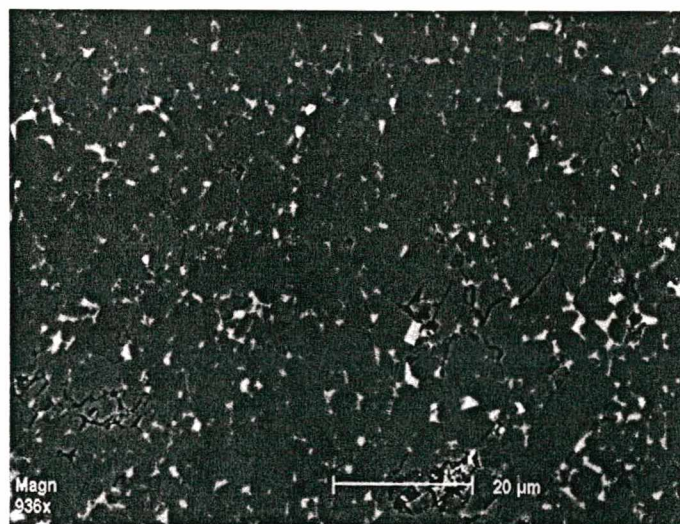


Figura 67 - Curva de DTA durante o resfriamento para o material magneticamente duro forjado em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) após os tratamentos térmicos em 1000°C/5 horas + 500°C/3 horas.

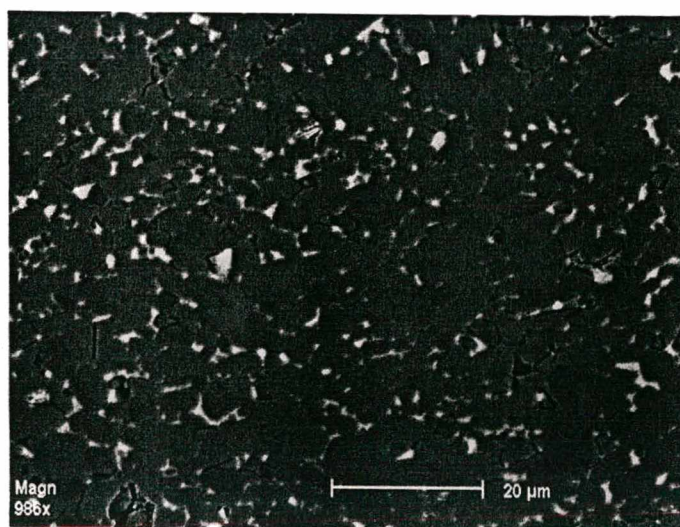
O erro experimental da análise por DTA, ainda, foi de mesma magnitude ($\pm 7,0^\circ\text{C}$) que o determinado pela curva TMA ($\pm 5,0^\circ\text{C}$), fig. 66 (d). Na presente figura foi observado um pico bastante pronunciado em torno de 447°C. Esse pico é referido na literatura [32,49] por estar relacionado com a temperatura de fusão da fase eutética rica em praseodímio em contorno de grão. No presente trabalho, essa fase eutética foi estudada por apresentar características importantes quando uniformemente distribuída nos contornos de grão da

liga fundida após o tratamento térmico de homogeneização e em materiais magneticamente duros forjados e tratados termicamente, figs. 42 e 49.

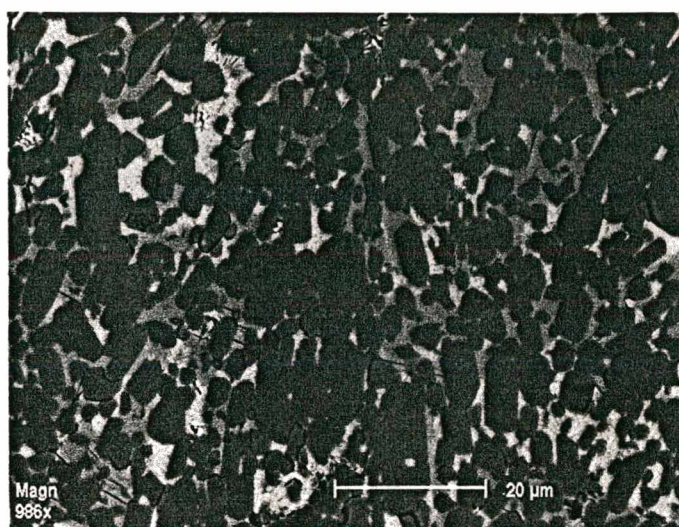
As figs. 68 (a), (b) e (c) obtidas por imagens eletrônicas por elétrons retroespalhados para um material magneticamente duro ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) forjado uniaxialmente, nas condições 790°C , $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e 85%, confirma o acima exposto.



(a)



(b)



(c)

Figura 68 - Micrografias eletrônicas por elétrons retroespalhados (MEV) mostrando uma vista geral da microestrutura do material magneticamente duro forjado em 790°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$), processado com um percentual de deformação de 85% e uma taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, e tratado termicamente em $1000^{\circ}\text{C}/5$ horas + $500^{\circ}\text{C}/3$ horas.

Após o forjamento uniaxial a quente, fig. 68 (a), e tratamento térmico em $1000^{\circ}\text{C}/5$ horas, fig. 68 (b), observa-se a presença da fase mole 2:17 (fase escura) na microestrutura do material magneticamente duro. Com o segundo tratamento térmico em $500^{\circ}\text{C}/3$ horas, fig 68 (c), observa-se o desaparecimento da fase 2:17 (fato este também confirmado por análises de EDS); e o melhor isolamento magnético dos grãos da fase dura pela formação da fase $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ e redistribuição da fase rica em Pr.

7.4.2 Avaliação do Ganho de Alinhamento

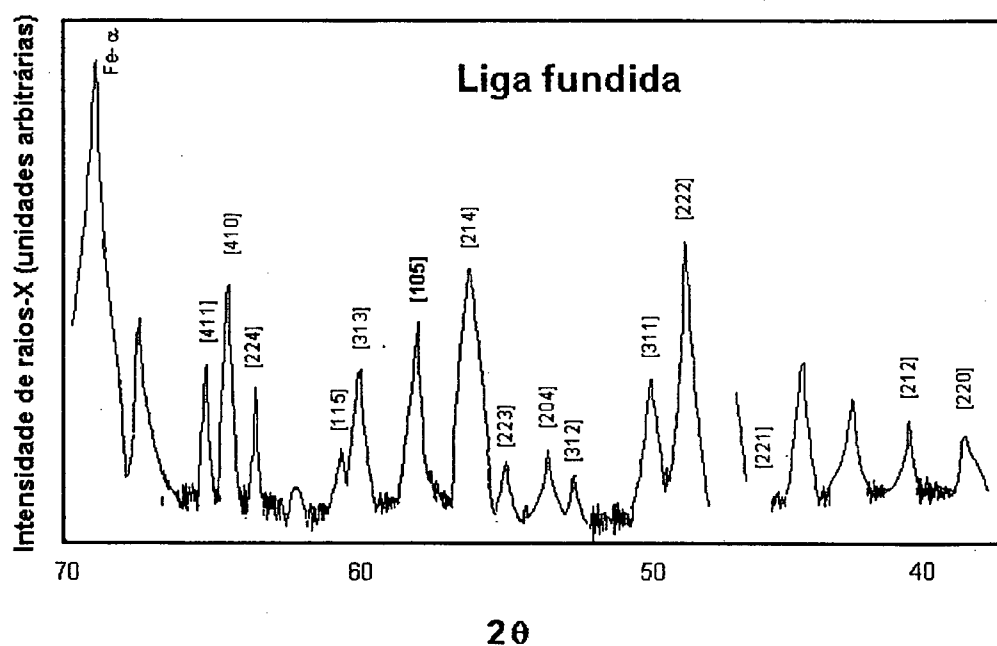
Os modelos de difração de raios-X para a liga fundida na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ e após o forjamento uniaxial na temperatura de 750°C , com uma taxa de deformação (ϵ) de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, percentual de deformação (ϵ) de 85% e tratamentos térmicos $1000^{\circ}\text{C}/5$ horas + $500^{\circ}\text{C}/3$ horas, são mostrados nas figs. 69 (a) e (b).

De acordo com Zhou e colaboradores[39], em 1988, amostras bem alinhadas de praseodímio mostraram basicamente três picos mais intensos (reflexões ou linhas mais

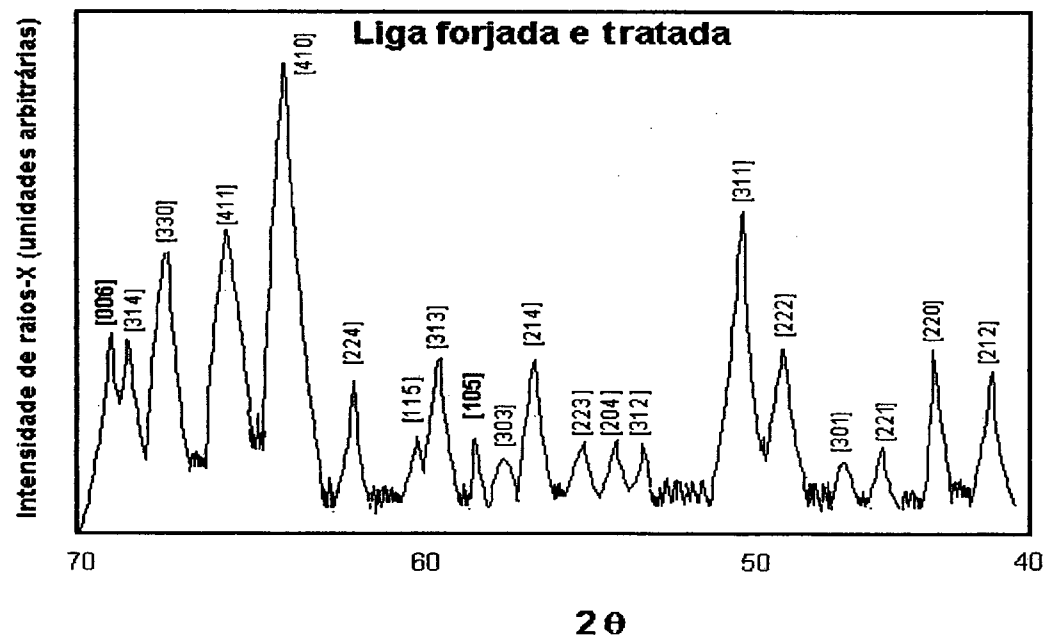
intensas). Esses picos estavam indicados por seus respectivos índices de Miller (004), (105) e (006), em que os picos (004) e (006) são perpendiculares à direção de fácil magnetização [001] na estrutura cristalina tetragonal da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. O espectro característico do composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e dos demais compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ apresentam as mesmas reflexões, com um intervalo de variação $\Delta\Theta = 0,6$. Já o pico (105) é inclinado de cerca de 15° do plano (001) e a reflexão mais intensa é a do pico (006).

O espectro da fig 69 (a) mostra um posicionamento um pouco diferente para os picos apresentados pela liga fundida, quando comparada com as posições dos picos das ligas de Pr da literatura [20,70]. Esse fato deve-se provavelmente à diferente composição da liga, à presença de cobre e a diferentes condições de condução do ensaio de difratometria, ou seja, diferente equipamento, tubo de radiação diferente, etc.. Esse difratograma apresenta para a liga fundida, dos três picos básicos apresentados por Zhou, somente o pico (105). O espectro da fig 69 (b), para a liga forjada uniaxialmente a quente e tratada termicamente, apresentou por sua vez os dois picos acima mencionados (006) e (105), indicando dessa forma algum alinhamento na textura do material, isto é, o eixo C da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ orientado perpendicularmente à direção do alinhamento. Esse alinhamento obtido é consistente com o ganho médio de 47,5% obtido para a remanência na seção 7.3.1.(a).

O grau de alinhamento pode, ainda, ser avaliado tecnologicamente pela relação Br/Ms , já que podemos considerar que durante os tratamentos térmicos a textura induzida pelo forjamento uniaxial a quente permanecerá essencialmente inalterada. Esse artifício apresenta a desvantagem da necessidade de se saturar a amostra, o que exigiria a aplicação de campos magnéticos de 4 a 5 vezes maiores que a coercividade intrínseca do material. Como as amostras do presente trabalho apresentam altas coercividades intrínsecas, esse artifício fica limitado pelos altos campos magnéticos necessários para a saturação das amostras. Por outro lado, como a remanência indica a melhoria no alinhamento obtido durante o processamento do material magnético, o método de avaliação de ganho de alinhamento através da comparação das remanências, proposto na presente tese, fornece uma maior segurança. Para a amostra utilizada nos ensaios de raios-X ($\text{Br} = 8,85 \text{ kG}$), e tomando a remanência média para 6 corpos de prova da liga fundida ($\text{Br} = 5,64 \text{ kG}$), obtem-se um ganho de alinhamento de 57% valor este bastante consistente com os resultados observados na presente tese.



(a)



(b)

Figura 69 - Difrátogramas de raios-X para o material magnético nas seguintes condições: (a) liga fundida ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) (b) após o forjamento uniaxial na temperatura de 750°C, forjado com uma taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) de $2,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e percentual de deformação (ϵ) de 85%, e tratamentos térmicos 1000°C/5 horas + 500°C/3 horas.

7.4.3 Conclusões

O aumento da coercividade dos materiais magneticamente duros forjados a quente a partir de liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, após um tratamento térmico em baixa temperatura (500°C) pode ser atribuído ao melhor isolamento magnético dos grãos da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, promovido pela redistribuição da fase rica em praseodímio formada nesse tratamento. Uma fase de composição $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ foi identificada em alguns materiais magneticamente duros após o tratamento térmico em dois estágios e essa fase pode, também, estar aumentando a coercividade, por melhorar ainda mais o isolamento dos grãos da fase matriz, em adição ao efeito da fase rica em praseodímio.

No estado forjado e após o tratamento térmico em 1000°C , a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ apresenta-se bastante conjunta com a fase matriz, enquanto que, após o tratamento térmico em 500°C , essa fase passa a apresentar uma ocorrência muito pequena aparecendo como grãos individuais cercados pelas fases $\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$ e fase rica em praseodímio. Devido ao fato do percentual relativo da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ diminuir substancialmente e apresentar uma morfologia, após o tratamento térmico em 500°C , de grãos isolados deve ser o responsável, em adição ao exposto anteriormente, pelo aumento da coercividade do material após os tratamentos térmicos. Em resumo, esses dois fatos somados, isolamento dos grãos da fase matriz e redução do percentual e isolamento da fase 2/17, explicam claramente o grande ganho na coercividade intrínseca obtido após o tratamento térmico em baixa temperatura (500°C).

O ganho de alinhamento (pelo método da comparação das remanências) obtido para a amostra processada em 750°C foi de 57%, indicando a obtenção de uma textura bem alinhada, comparável à proporcionada pelo método da metalurgia do pó.

7.5. Conclusões Gerais e Sugestões de Continuidade

7.5.1 Conclusões Gerais

1 - Em geral as propriedades magnéticas no estado fundido, em média, mostraram-se melhores para a liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ (A); esse fato foi atribuído ao menor tamanho de grão e à melhor distribuição da fase rica no elemento terra-rara em contorno de grão dessa liga e, portanto, melhor isolamento dos grãos magnéticos duros.

2 - A solidificação direcional da liga, promovendo grãos colunares com o eixo C favoravelmente orientados na direção perpendicular à dimensão do comprimento dos grãos, tem uma importância vital para a obtenção de boas propriedades magnéticas, porque já fornece um material de partida com uma textura pré-alinhada.

3 - O resfriamento rápido apresenta melhores propriedades magnéticas, em média, do que o resfriamento lento. Entretanto, os desvios padrão se mostraram bastante elevados, indicando grande variação de região para região ao longo do lingote solidificado direcionalmente e homogeneizado.

4 - O processo de forjamento rotatório a frio não promoveu um alinhamento magnético significativo quando se trabalhou com a liga fundida, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, e não se observou um refino de grão significativo após o processo com relação ao tamanho de grão de partida da liga fundida.

5 - Os materiais forjados uniaxialmente em 750°C ($\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$) forneceram uma coercividade intrínseca de 21,5 kOe após os tratamentos térmicos padronizados (recorde até a presente data). O acréscimo na coercividade das amostras forjadas nessa composição, após o tratamento térmico em 500°C , temperatura pouco acima da formação do eutético, foi atribuído ao melhor isolamento magnético dos grãos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ promovido com este tratamento.

6 - As melhores propriedades magnéticas foram obtidas com uma temperatura de forjamento de 790°C com os parâmetros de processo fixos em $2,0 \times 10^{-1}\text{s}^{-1}$ e 85%. Nesse caso os materiais magnéticos, na composição $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$, exibiram uma remanência de 10,2 kG, coercividade intrínseca de 18,5 kOe e produto de energia máximo de 22,5 MGOe após os subseqüentes tratamentos térmicos padronizados. Já os materiais forjados a partir da liga fundida na composição $\text{Nd}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{B}_{3,7}\text{Cu}_2$ mostraram valores bem menores para as propriedades magnéticas, porém apresentaram um melhor fator de quadratura.

7 - O cilindro de cobre envolvendo a amostra durante o forjamento uniaxial a quente funcionou perfeitamente, sendo que a fase líquida não foi expulsa durante o processo e reduziu-se a taxa de evaporação de praseodímio, ou seja, não se observou o desvio da composição original da liga nos produtos forjados.

8 - Uma pré-carga (≈ 5 kN) aplicada nas amostras, antes que as mesmas fossem aquecidas para a temperatura de trabalho, promove um efetivo pré-trincamento nos grãos frágeis da matriz.

9 - A dissolução e reprecipitação dos grãos pequenos nos grãos maiores, já favoravelmente orientados, mostrou-se bastante importante para o aumento do alinhamento magnético durante os tratamentos térmicos.

10 - O isolamento dos grãos da fase matriz pelas fases rica em praseodímio e rica em cobre ($\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$) de excelente molhabilidade, e a redução do percentual, bem como o isolamento da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, explicam claramente o grande ganho na coercividade intrínseca obtido após o tratamento térmico em baixa temperatura (500°C).

11 - Em resumo, a evolução da microestrutura durante o forjamento uniaxial a quente (alinhamento e refino de grão) e tratamentos térmicos pode ser definida nos seguintes estágios:

- Trincamento prévio dos grãos durante a pré-carga (principalmente trincamento intergranular);
- Rearranjo primário e trincamento transgranular dos grãos;
- Separação dos grãos e penetração da fase líquida (rearranjo secundário);
- Arredondamento, dissolução e reprecipitação;
- Homogeneização da microestrutura (rearranjo terciário) pela penetração das fases ricas em praseodímio e rica em cobre ($\text{Pr}_{34}\text{Fe}_{62}\text{Cu}_4$) e,
- Isolamento dos grãos de $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e redução e isolamento da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$.

7.5.2 Sugestões de Continuidade

- Estudar detalhadamente o método de solidificação direcional da liga;
- Promover o forjamento uniaxial a quente ao ar;
- Efetuar o forjamento uniaxial em mais alta temperatura ($\approx 1000^\circ\text{C}$);
- Utilizar composições mais pobres em Pr e Cu ($\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{74,8}\text{B}_{4,7}\text{Cu}_{1,5}$);
- Utilizar mais altas taxas de deformação ($\approx 1 \text{ s}^{-1}$);
- Utilizar o processo de forjamento uniaxial a quente com fitas produzidas pelo método de solidificação rápida, principalmente para a liga à base de Nd;
- Trabalhar com liga mista de materiais terras-raras (Mischmetals); e
- Verificar a variação das propriedades magnéticas com a temperatura de trabalho em motores ($\approx 80 - 100^\circ\text{C}$).

CAPÍTULO OITO

BIBLIOGRAFIA

1. MITCHELL, I. V. and COEY, J. M. D., "*CEAM - Advances in Permanent Magnet Technology*", 1992.
2. MYCOCK, G. J., "*Rare Earth Products*" - Comunicação Verbal, 1992.
3. HARRIS, I. R., "*Control of permanent Magnetic Properties of Rare Earth Transition Alloys by Hot Working*", Birmingham - U. K., 1992, unpublished.
4. DAVID, J., "*Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*", London, Chapman & Hall, 1991.
5. PARKER, R. J., "*Advances in Permanent Magnetism*", John Wiley & Sons, 1990.
6. CULLITY, B. D., "*Introduction to Magnetic Materials*", Massachusetts, Addison - Wesley, 1972.
7. McCAIG, M. and CLEGG, A. J., "*Permanent Magnets - in theory and practice*", A halsted Press Book, 1987.
8. YIN, X., "*The Correlation between Microstructure and Magnetic Properties in Nd-Fe-B Materials*", TESE DE DOUTORADO, UNIVERSITY OF BIRMINGHAM, 1992.
9. SCHMIDT, W., "*Materiais Elétricos*", Edgard Blücher, Vol. 2, (1979), 136.
10. BOLL, R., "*Soft Magnetic Materials*", Berlin Siemens, (1979), 353.

11. KITTEL, C., *"Introdução à física do Estado Sólido"*, Guanabara Dois - Rio de Janeiro, 5º Ed., (1978), 572.
12. RISTOW, W. Jr., *"Produção da liga ternária Nd-Fe-B via Redução-Difusão"*, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UFSC, 1992.
13. BUSCHOW, K. H. J., *"New Permanent Magnet Materials"*, Materials Science Reports, 1 (1986).
14. FARIA, R. N., *"The Structures and Properties of Pr/Nd-Fe-B-(Cu) Permanent Magnets and Alloys"*, TESE DE DOUTORADO, UNIVERSITY OF BIRMINGHAM, 1993.
15. SCHATT, W., *"Pulvermetallurgie Sinter-und Verbundwerkstoffe"*, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979.
16. LAFOREST, J., *"The CEAM Newsletter"*, 28, dec. 1992.
17. JIGHUA, T., YIYING, H., JINGKUI, L., *"The Pr-Fe-B System"*, Scientia Sinica, XXX (6), (1987), 607.
18. WENDHAUSEN, P. A. P., *"Tecnologia de Produção de Ímãs SmCo₅"*, DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UFSC, 1990.
19. FARIA, R. N., ABELL and J. S., HARRIS, I. R., *"Controlled Solidification and Magnetic Properties of Pr-Fe-B-Cu and Nd-Fe-B alloys"*, Journal of Applied Physics, 70 (10), (1991), 6104.
20. SHIMODA, T., AKIOKA, K., KOBAYASHI, O. and YAMAGAMI, T., *"Hot-Worked Anisotropic Pr-Fe-B Magnets"*, Proceedings of the 10th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, Kyoto, Japan, 16-19 May, (1989), 389.

21. SHIMODA, T., *"Cast Pr-Fe-B Magnet - presented in the Global Business and Technical Outlook for NdFeB Magnet Markets"*, organized by GORHAM ADVANCED MATERIALS INSTITUTE, California (USA), (1989), unpublished.
22. CROAT, J. J., HERBST, J. F., LEE, R. W. and PINKERTON, F. E., *"High-Energy Products Nd-Fe-B Permanent Magnets"*, Applied Physics Letters, 44 (1), (1984), 148.
23. LEE, R. W., *"Hot-Pressed Neodymium-Iron-Boron Magnets"*, Applied Physics Letters, 46, (1985), 790.
24. ADLER, E., REPPEL, G.W., RODEWALD, W., and WARLIMONT, H., *"Matching P/M and the Physics of Magnetic Materials"*, The International Journal of Powder Metallurgy, 25 (4), (1989), 319.
25. HARRIS, I. R., NOBLE, C. and BAILEY, T., *"The Hydrogen Decrepitation of an Neodymium Iron Boride ($Nd_{15}Fe_{77}B_8$) Magnetic Alloy"*, Journal of The Less-Common Metals, 10, (1985), 1.
26. HARRIS, I. R., *"Apresentação de Seminário"*, Birmingham - U. K., 1992.
27. McGUINNESS, P. J., SHORT, C., WILSON, A. F. and HARRIS, I. R., *"The Production and Characterization of Bonded, Hot-pressed and Die-upset HDDR Magnets"*, Journal of Alloys and Compounds, 184 (1992), 243.
28. ROWLINSON, N., ASHRAF, M. M. and HARRIS, I. R., *"Anisotropy Induced by the Rotary Forging of Rapidly Quenched Nd-Fe-B Ribbons"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 87, (1990), 93.
29. SHIMODA, T., AKIOKA, K., KOBAYASHI, O. and YAMAGAMI, T., *"High-energy Cast Pr-Fe-B Magnets"*, Journal of Applied Physics, 64 (10) (1988) 5290.

30. KWON, H. W., BOWEN, P. and HARRIS, I. R., "*Study of Pr-Fe-B-Cu Permanent Magnets Produced by Upset Forging of Cast Ingot*", *Journal of Alloys and Compounds*, 189 (1992), 131.
31. LUO, Y. and ZHANG, N., "*Origin of Texture Formation Induced by Hot Pressing In Nd-Fe-B Magnets*", *Proceedings of the 10th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications*, Kyoto, Japan, May 1989, 275.
32. KWON, H. W., BOWEN, P. and HARRIS, I. R., "*Microstructural and Magnetic Studies on Pr-Fe-B-Cu Alloys*", *Journal of Applied Physics*, 70 (10) (1991) 6357.
33. SHIMODA, T., AKIOKA, K., KOBAYASHI, O. and YAMAGAMI, T., "*Hot-Working Behavior of Cast Pr-Fe-B Magnets*", *IEEE Transactions on Magnetic*, 25 (5) (1989) 4099.
34. CHEN, Z., CHI, Z., WANG, L. and FU, H., "*Development of Microstructure and Preferred orientation of Directionally Solidified Pr-Fe-B Permanent Magnet Alloy*", *Journal of Alloys and Compounds*, 179 (1992), 61.
35. OHKI, T., YURI, T., MIYAGAWA, M., TAKAHASHI, Y., YOSHIDA, C., KAMBE, S., HIGASHI, M. and ITAYAMA, K., "*A New Method of Producing Pr-Fe-B Base Hard Magnetic Materials*", *Proceedings of the 10th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications*, Kyoto, Japan, 16-19 May 1989, 399.
36. SHIMODA, T., AKIOKA, K., KOBAYASHI, O., YAMAGAMI, T. and ARAI, A., "*Current Situation in Development of Hot-rolled R-Fe-B Magnets*", *Proceedings of the 10th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications*, Pittsburgh, PA, 21-24 October, (1990), 17.
37. LAFOREST, J. and GIVORD, D., "*CEAM Report*", April 1988, unpublished.

38. ASSIS, O. B. G., SINKA, V., FERRANTE, M. and OLIVEIRA, I. L., "*Ímãs NdFeB Produzidos por Deformação a Quente - Evolução da Microestrutura*", IV Seminário sobre Materiais Elétricos e Magnéticos da ABM, (1994), 311.
39. ZHOU, S. Z., ZHOU, Y. X. and GRAHAM Jr, C. D., "*X-ray Determination of Alignment in Iron-Neodymium-Boron Magnets*", Journal of Applied Physics, 63 (8), (1988), 3534.
40. SAGAWA, M., HIROSAWA, S., YAMAMOTO, H., FUJIMURA, S. and MATSUURA, Y., "*Neodymium-Iron-Boron Permanent Magnets Materials*", Japanese Journal of Applied Physics, 26 (6), (1987), 785.
41. SAGAWA, M. and HIROSAWA, S., "*Coercivity and Microstructure of R-Fe-B Sintered Permanent Magnets*", Journal de Physic, C8 n° 12, (1988), 617.
42. DURST, K. D., KRONMÜLLER, N. and SCHNEIDER, G., "*Magnetic Hardening Mechanism in Fe-Nd-B-type Permanent Magnet*", 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Part II, (1987), 209.
43. HIROSAWA, S., MATSUURA, Y., YAMAMOTO, H., FUJIMURA, S. and SAGAWA, M., "*Magnetic Properties of $R_2Fe_{14}B$ Measured on Single Crystals*", Journal of Applied Physics, 59 (3), (1986), 873.
44. PAIK, C. R., NAKAMURA, H., OKADA, M. and HOMMA, M., "*Effects of B-content on Magnetic Properties and Microstructures in R(Ce, Pr, Nd)-Fe-B Alloys*", Proceedings of the 10th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, Kyoto, Japan, 16-19 May 1989, 631.
45. SAGAWA, M., FUJIMURA, S., TOGAWA, N., YAMAMOTO, H. and MATSUURA, Y., "*New Material for Permanent Magnets Based on Neodymium and Iron*", Journal of Applied Physics, 55 (6), (1984), 2083.
46. SUBRAMANIAN, P. R. and LAUGHLIN, D. E., "*Bulletin of Alloy Phase Diagrams*", Vol. 9 n° 3a, (1988), 424.

47. CANNON, J. F., ROBERTSON, D. LEE. and HALL, H. T., "*Synthesis of Lanthanide-Iron Laves Phases at High Pressures and Temperatures*", Materials. Res. Bulletin, 7, (1972), 5.
48. SCHNEIDER, G., "*Konstitution und Sinterverhalten von Hartmagnetwerkstoffen auf Fe-Nd-B-Basis*", DISSERTAÇÃO, UNIVERSITÄT STUTTGART, 1988.
49. TAKAHASHI, N., NAKAMURA, H., PAIK, C. R., SUGIMOTO, S., OKADA, M. and HOMMA, M., "*Coercivity and Microstructure in Pr-Fe-B-M Cast Alloys (M = Cu/Ga/Ag/Al/In/Pb)*", Materials Trans. JIM, Vol. 32, n° 1, (1991), 90.
50. PAN, S., JIA, R., LIU, Y., MA, R. and PING, J., "*A Study of the Neodymium-rich Phase in Nd-Fe-B-Alloy*", 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Part II", (1987), 419.
51. HADJIPANAYIS, G. C., LAWLESS, K. R. and DICKERSON, R. C., "*Magnetic Hardening in Iron-Neodymium-Boron Permanent Magnets*", Journal of Applied Physics, 57 (1), (1985), 4097.
52. FIDLER, J., "*The Role of the Microstructure on the Coercivity of Nd-Fe-B Sintered Magnets*", 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth - Transition Metal Alloys, Part II, (1987), 363.
53. CHANG, W. C., PAIK, C. R., NAKAMURA, H., TAKAHASHI, N., SUGIMOTO, S., OKADA, M. and HOMMA, M., "*The Magnetic Properties of Hot-rolled Praseodymium-Iron-Boron-Metal (M) ($Pr_{17}Fe_{77.5}B_4M_{1.5}$) (M = Copper, Gallium, Silver, Aluminium, Indium, Lead) Alloys*", IEEE Transactions on Magnetic, MAG 26 (5) (1990) 2604.
54. SHIMODA, T., AKIOKA, K., KOBAYASHI, O. and YAMAGAMI, T., "*Microstructure of Cast Pr-Fe-B Magnets*", Journal de Physique, C8, N12, T 49 (1988), 631.
55. MARCONDES, P. V. P., FARIA, R. N., BOWEN, P. and HARRIS, I. R., "*Microstructural Studies on Pr-Fe-B-Cu Magnets Produced by Upset Forging of Cast Ingot*", to be published.

56. MARCONDES, P. V. P., FARIA, R. N., BOWEN, P., HARRIS, I. R., "*Study on PrFeBCu Magnets Produced by Upset Forging of Cast Ingot*", IV Seminário sobre Materiais Elétricos e Magnéticos da ABM, (1994), 253.
57. KWON, H. W., BOWEN, P. and HARRIS, I. R., "*A Study of Pr-Fe-B-Cu Permanent Magnetic Alloys*", Journal of Alloys and Compounds, 182 (1992), 233.
58. FARIA, R. N., ABELL, J. S. and HARRIS, I. R., "*High Coercivity Sintered Pr-Fe-B-Cu Magnets using the Hydrogen Decrepitation*", Journal Alloys and Compounds, 177 (1991) 311.
59. AKIOKA, K., KOBAYASHI, O., YAMAGAMI, T. and SHIMODA, T., "*Hot Workability of R-Fe-B Alloys and their Magnetic Properties*", Journal of Applied Physics, 69 (8) (1991) 5829.
60. KAJITANI, T., NAGAYAMA, K. and UMEDA, T., "*Microstructure Pr-Fe-B Magnets with Added Cu: Crystallization of Antiferromagnetic $\text{Pr}_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ in the Boundary*", Proceedings of the 12th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, Canberra, July 1992, p. 574.
61. CHEN, Z., CHI, Z., WANG, L. and FU, H., "*Microstructure and Magnetic Properties Developed by Hot Pressing of Cast Pr-Fe-B Magnets*", Journal of Applied Physics, 71 (6) (1992) 2799.
62. MARTINEK, G., KOHLER, D. and KRONMULLER, H., "*Relations between the Microstructure and Magnetic Properties of Permanent Magnets*", CEAM 2 Report, September 1991, unpublished.
63. FARIA, R. N., ABELL, J. S. and HARRIS, I. R., "*The Effect of Ingot Heat Treatment on the Magnetic Properties of Pr-Fe-B-Cu Hydrogen Decrepitation Sintered Magnets*", Journal Alloys and Compounds, 185 (1992) 81.

64. OHMORI, K., LI, L. and GRAHAM, C. D., "*Effect of Added Cu on the Nd-Rich Phase in Hot-Deformed NdFeB Magnets*", IEEE Transactions on Magnetic, MAG 28 (5) (1992) 2139.
65. CHEN, Z., XIE, F., CHI, Z., WANG, L. and FU, H., "*Effects of Grain Size, Cu Addition, and Nd Substitution for Pr on Intrinsic Coercivity in Cast-Hot-Pressed Pr-Fe-B Magnets*", Journal of Applied Physics, 70 (5) (1991) 2868.
66. FARIA, R. N., YIN, X. J., ABELL, J. S. and HARRIS, I. R., "*Microstructural and Magnetic Studies of Pr-Fe-B-Cu HD Sintered Magnets*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 129 (1994) 263.
67. KIANVASH, A. and HARRIS, I. R., "*The Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Magnetic Properties of Sintered Magnets Produced from Nd-Fe-B Based Alloys with and without Cu Substitution*", Journal Alloys and Compounds, 178 (1992) 325.
68. JIANG, Y., CHEN, H. Y., CHENG, S. F., BOLTICH, E. B., SANKAR, S. G., LAUGHIN, D. E. and WALLACE, W. E., "*Magnetic Properties of R-Fe-B and R-Fe-Co-Al-B Magnets (R = Pr and Nd)*", Journal of Applied Physics, 64 (10) (1988) 5510.
69. STRNAT, K., HOFFER, G. and RAY, A. E., "*Magnetic Properties of Rare-Earth-Iron Intermetallic Compounds*", IEEE Transactions on Magnetic, MAG (2), (1966), 489.
70. ROTENBERG, L. R. K., OLIVEIRA, R. F., RECHENBERG, H. K. and MISSIL, F. P., "*Study of Magnetic Properties and Moessbauer Effect of Praseodymium-Iron and Melt-Spun-Praseodymium-Iron-Boron Alloys*", Journal of Applied Physics, 57 (1) (1985) 4127.